

ORGANISCHE SUPRALEITER

HELMUT FUCHS

Disbui. München

1987



Helmut Fuchs

ORGANISCHE SUPRALEITER

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig – Maximilians – Universität
München

München 1987

ORGANISCHE SUPPLEMENT

Prüfung
zur
Erlangung des Diploms
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Nagorsen
- Tag der mündlichen Prüfung: 22.09.1987

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Juli 1983 und April 1987 unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger

am Institut für Anorganische Chemie der Universität München erstellt.

Besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. E. Amberger für seine Anregungen und seine umfassende Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Herren **Dr. K. Polborn** für seinen großen Einsatz bei den Röntgenstrukturuntersuchungen, **Prof. Dr. K. Andres**, **Dipl. Phys. C.P. Heidmann**, **Dipl. Phys. H. Veith**, **Dipl. Phys. F. Gross** und **Dr. A. Lerf** am Walther Meissner Institut (Garching) für die Messungen der Sprungtemperaturen und der elektrischen Leitfähigkeiten, **Dr. W. Bensch** für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen an der ETH Zürich und **Dipl. Chem. T. Lehnert** für die Messungen am ICP – Emissionsspektrometer.

Dank auch den weiteren Mitarbeiteren des Hauses, den Lehramtskandidatinnen und den Fortgeschrittenen – Praktikanten für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

Verwendte Abkürzungen

Å	Angström
A	Ampere
C	Celsius
CH ₂ Cl ₂	Methylenchlorid
d. c.	direct current (Gleichstrom)
EK	Elektrokristallisation
ET	Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalen
H	magnetische Feldstärke (Vektor)
H _c	kritisches magnetisches Feld (Vektor)
K	Kelvin
μ	Mikro (10 ⁻⁶)
MeCN	Acetonitril (Methylcyanid)
PhCl	Chlorbenzol
PhCN	Benzonitril (Phenylcyanid)
Oe	Oersted: alte Einheit der magnetischen Feldstärke H 1 Oe = 10 ³ /4π A/m = 79,59 A/m; SI - Einheit: 1 A/m
ρ	Dichte
σ	elektrische Leitfähigkeit in S/cm oder (Ω cm) ⁻¹
S	Siemens
T _c	Sprungtemperatur (kritische Temperatur)
TCE	1,1,2 - Trichlorethan
THF	Tetrahydrofuran
TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TTF	Tetrathiafulvalen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Abstrakt	1
2. Stand der Wissenschaft und Ausgangspunkt der Arbeit	2
2.1 Entdeckung der ersten organischen Metalle	2
2.2 Die ersten organischen Supraleiter	5
2.3 Aufgabenstellung	7
3. Ergebnisse	8
3.1 ET – Radikalkationen – Salze mit linearen Anionen	8
3.1.1 Organische Supraleiter: $\beta - (ET)_2X$ ($X = I_3, IBr_2, AuI_2$)	8
3.1.2 Zerstörung der Supraleitung durch Unordnung in den organischen Metallen $\beta - (ET)_2I_2Br$ und $\beta - (ET)_2(I_3)_{0,76}(AuI_2)_{0,24}$	17
3.1.3 Strukturvergleich der β – Phasen	20
3.1.4 Elektronische und magnetische Eigenschaften der β – Phasen	25
3.1.5 Halbleiter mit twist – Struktur: $t - (ET)_2Au(CN)_2$ und $t - (ET)_2AuBr_2$	31
3.1.6 Eine neue Strukturklasse organischer Metalle: $\xi - (ET)_2AuBr_2$	36
3.1.7 Prototyp organischer Metalle mit einer 4 Å – Stapelachse: $\eta - (ET)_2Au(CN)_2$	39
3.2 Organische Donor – Cluster – Hybride	44
3.3 ET – Radikalkationen – Salz mit planarem Anion: $\xi - (ET)_3(HgBr_3)_2$	58
3.4 Vergleich der β – und ξ – Strukturen	61
3.5 Weitere Versuche zur Darstellung von $(ET)_2X$ – Verbindungen mit linearen und einatomigen Anionen	66
3.6 ET – Radikalkationen – Salze mit tetraedrischen Anionen	68

	Seite
3.7 ET – Radikalkationen – Salze mit komplexen Anionen	69
3.8 Neue Radikalkationen – Salze: $(\text{TMTSF})_2\text{AuI}_2$ und $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$	71
3.9 Einkristallzüchtung durch Elektrokristallisation	73
4. Beschreibung der Versuche	78
4.1 Allgemeine Arbeitsmethodik	78
4.2 Durchführung der Elektrokristallisationen	78
4.3 Methoden und Probleme der Analysen	78
4.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen	80
4.5 Physikalische Messungen	81
4.6 Versuche	81
4.6.1 ET – Radikalkationen – Salze mit linearen Anionen	82
4.6.2 ET – Radikalkationen – Salze mit tetraedrischen Anionen	96
4.6.3 ET – Radikalkationen – Salze mit planaren Anionen	97
4.6.4 ET – Radikalkationen – Salze mit komplexen Anionen	99
4.6.5 ET – Radikalkationen – Salze mit Mo – Clusteranionen	104
4.6.6 TMTSF – Radikalkationen – Salze mit Mo – Cluster – /Au – Anionen	106
4.6.7 TTF – Radikalkationen – Salze mit Mo – (Cluster –)Anionen	111
5. Röntgendaten	115
6. Zusammenfassung	120
7. Literatur	124

1. Abstrakt

Sechszwanzig neue Radikalkationen - Salze der organischen Donoren Tetrathiafulvalen (TTF), Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF) und Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (ET) wurden synthetisiert. Schwarze Einkristalle von neunzehn Verbindungen konnten durch Elektrokristallisation gewonnen werden. $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ besitzt die höchste Sprungtemperatur ($T_c = 3,3 - 4 \text{ K}$) aller organischen Normaldrucksupraleiter. Auch $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ ($T_c \approx 2 \text{ K}$) ist ein Typ(II) - Volumensupraleiter. $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ weist eine reduzierte Sprungtemperatur auf ($T_c = 0,67 \text{ K}$). Das organische Metall $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$ wurde auch unter Druck nicht supraleitend. $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$ zeigte keine Spur von Supraleitung bis 1,2 K unter Normaldruck. Verschiedene Arten von Unordnung führten bei diesen Salzen zur Unterdrückung der Supraleitung. In den isostrukturellen β - Phasen existieren zweidimensionale ET - Schichten aus stufenartigen Anordnungen paralleler ET - Moleküle. Die Länge und Pearson - Weichheit der Anionen ist von entscheidender Bedeutung für die Ausbildung des Strukturtyps und die elektronischen Eigenschaften. Im nicht supraleitenden $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ findet man zwei zueinander verkippte, parallele ET - Doppelstapel. Die halbleitenden Verbindungen $t - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und $t - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ bilden eindimensionale ET - Doppelbänder. Das bis 0,5 K metallische $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ wurde bei Normaldruck nicht supraleitend. Die η - und ξ - Strukturen stellen zwei neue kristallographische Klassen unter den ET - Salzen dar. Mit $\xi - (\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ und $\xi - (\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$ konnte gezeigt werden, daß sich auch mit Clusteranionen und mit trigonal planaren Anionen quasi - zweidimensionale ET - Schichten bilden können. In $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$ formen zueinander verkippte und stapel - bzw. stufenartig angeordnete ET - Dimere ein ET - Doppelband. Schwarze Einkristalle wurden auch von $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$, $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$, $(\text{ET})_2\text{HgI}_3$, $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$, $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$, $(\text{TMTSF})_2\text{AuI}_2$, $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ und $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ erhalten. Oxidation mit H_2O_2 führte zu den grünen Salzen $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ und $(\text{TMTSF})_7(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ und zum braunen $(\text{TTF})_{4,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$. In $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$ sind die TTF - Moleküle zu Trimeren gestapelt. Schwarzes $(\text{TTF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ kristallisierte durch Metathesis mit $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$. Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{X}$ - Verbindungen mit kleinen einatomigen, linearen und tetraedrischen Anionen ($\text{X} = \text{SCN}$, OCN , N_3 , AgI_2 , TlI_2 , $\text{Ti}(\text{SCN})_2$, $\text{Au}(\text{N}_3)_2$, CN , Br , BF_4 , AuBr_4 , TlBr_4 , $\text{Au}(\text{N}_3)_4$, MoS_4 und ReS_4 konnten nicht erhalten werden. " $(\text{ET})_2\text{Cl}_2$ " - Kristalle wuchsen bei der Elektrokristallisation mit $\text{TiCl/KCl}/(18) - \text{K} - 6$.



2. Stand der Wissenschaft und Ausgangspunkt der Arbeit.

Supraleitung galt seit ihrer Entdeckung vor 76 Jahren durch Heike Kamerlingh Onnes als ein typisches Tieftemperaturphänomen. Bis Ende 1986 zeigte Nb₃Ge mit $T_c = 23,3$ K die höchste bekannte Sprungtemperatur (1, 2). Im November 1986 berichteten J. G. Bednorz und K. A. Müller vom IBM Forschungslabor in Zürich von einer möglichen Supraleitfähigkeit in einem Ba-La-Cu-O Phasengemisch nahe 30 K (3). Diese Ergebnisse wurden in kurzer Zeit von vielen Forschungsgruppen in der ganzen Welt bestätigt: AT&T Bell Laboratories (4), University of Houston (5), Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für anorganische Chemie der Universität München und Walther Meissner Institut in Garching. Im März 1987 kletterte T_c mit Ba₂YCuzO_{9-x} ($x = 2,1 \pm 0,05$) schon auf 90 K (6). Diese Verbindung besitzt eine Perowskit-Struktur mit Sauerstoffunterschuß. Ganze Ebenen von Sauerstoffatomen zwischen den Kupferatomen fehlen. Das Ergebnis ist eine zweidimensionale Struktur, in der Doppelschichten von Ba₂Cu₃O_{9-x} durch Schichten von Yttrium-Atomen verbunden werden. Supraleitung anorganischer Materialien bei Raumtemperatur könnte schon in naher Zukunft möglich sein.

2.1 Entdeckung der ersten organischen Metalle

Organische Festkörper gehören in ihrer Mehrzahl zu den elektrischen Isolatoren. Die eingehende Untersuchung von elektronischen Transportprozessen in organischen Festkörpern begann erst 1948, als man bei den Phthalocyaninen den niedrigsten spezifischen Widerstand von allen bis dahin untersuchten organischen Stoffen fand (7). Den ersten Hinweis auf die Existenz molekularer Verbindungen mit halbleitenden Eigenschaften lieferte im Jahre 1954 ein Bromsalz des Perylens mit einer Leitfähigkeit $\sigma = 10^{-10}$ S/cm (8). Perylenkristalle allein sind isolierend mit $\sigma = 10^{-14} - 10^{-16}$ S/cm. Organische Halbleiter und Leiter galten auch 1960 noch als wissenschaftliche Kuriosität. Erst als man Anfang der sechziger Jahre entdeckte, daß das Molekül TCNQ (Tetracyanochinodimethan) mit einer Vielfalt einwertiger (an)organischer Kationen stabile und halbleitende Kristalle bildet, begann die Festkörperuntersuchung molekularer Leiter in großem Maßstab. Besonders M(TCNQ)₂-Salze (M z.B. Alkalimetall oder Triethylammonium) mit thermisch aktivierter Leitfähigkeit und Aktivierungsenergien von 50 - 200 meV wurden ausgiebig studiert (9, 10). Das Verständnis der Supraleitung elementarer Metalle verbesserte sich drastisch nach der Entwicklung der BCS-Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer im Jahre 1957 (11). Gemäß dieser Theorie formen Elektronen korrelierte Paare (Cooper Paare) durch Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen (den Phononen). Die obere

Grenze für die Sprungtemperatur wird durch die maximale Phononenfrequenz, die Debye - Frequenz, bestimmt. Dieses Verständnis der Supraleitung führte W.A. Little 1964 zu der Hypothese, daß in kettenförmigen organischen Molekülen Sprungtemperaturen bei Raumtemperatur und höher erreichbar wären, denn die hohe Frequenz ihrer inneren Schwingungen könnte die gleiche Rolle wie die der Phononen in metallischen Supraleitern spielen (12). Eine lineare Kohlenstoffatomkette mit konjugierten Doppelbindungen sollte den Leitungsweg für die Elektronenpaare bilden, während die Polarisation von sehr regelmäßig angeordneten Seitenketten für die Bildung von Cooper - Paaren sorgen würde.

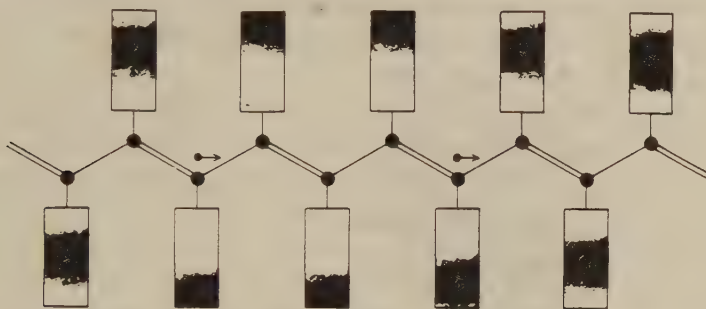


Abb. 1 : Little - Modell eines organischen Supraleiters (13)

Als Denkmodell schlug Little Kohlenwasserstoffe (z. B. organische Farbstoffe) mit leichtbeweglichen Valenzelektronen vor, deren Moleküle sich leicht polarisieren lassen. Ein entlang der Kohlenstoffkette laufendes Elektron stößt die Valenzelektronen der Seitenmoleküle ab. Diese weichen an das ferne Ende der Moleküle aus und hinterlassen in der Nähe der linearen Kette einen Bereich positiver Überschußladung, der ein zweites Elektron in der Kette anzuziehen und an das erste zu koppeln vermag. Die zwei Elektronen in der Kette schwingen dann genauso gegeneinander wie die Partner eines Cooper - Paares in metallischen Supraleitern. Cooper - Paarbildung von Elektronen würde aus der Verschiebung von Elektronen innerhalb polarisierbarer Moleküle und nicht aus der Verschiebung von Atomen in einem Kristallgitter resultieren. Nach der BCS - Theorie ist die Sprungtemperatur in Metallen umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Atommasse. Das für die Polarisation verantwortliche Elektron im Little - Modell besitzt eine etwa um den Faktor 10^5 kleinere Masse als ein Gitteratom in einem Metall. Die Tendenz zur Cooper - Paarbildung würde um die Quadratwurzel aus 10^5 , also etwa um den Faktor 300 zunehmen. Little's Vorhersage erregte großes Interesse und markierte den Beginn der Suche nach organischen Supraleitern. Bis heute wurde jedoch noch kein Molekül synthetisiert, das die von Little postulierten Eigenschaften besitzt. Mit seiner Hypothese haben die

bisher bekannten organischen Supraleiter keinen Zusammenhang. 1970 synthetisierte F. Wudl das TTF (Tetrathiafulvalen) (14). Dieses Molekül ist wie TCNQ planar. Elektronisch stellt es das genaue Gegenstück zum TCNQ dar, denn es gibt sehr leicht Elektronen ab und bildet stabile Radikalsalze mit Elektronenakzeptoren. Mit TTF - TCNQ konnte 1973 der erste Molekulkristall mit echtem metallischen Verhalten synthetisiert werden. Die elektrische Leitfähigkeit des TTF - TCNQ steigt von $\sigma = 400 - 500 \text{ S/cm}$ bei RT auf 10^4 S/cm bei 58 K (16). Bei dieser Temperatur tritt ein Metall - Halbleiter Übergang auf. Die hohe Leitfähigkeit des TTF - TCNQ ist verständlich, wenn man die Kristallstruktur der Verbindung betrachtet: Die TTF und TCNQ Moleküle sind in getrennten und zueinander gekippten Stapeln angeordnet.

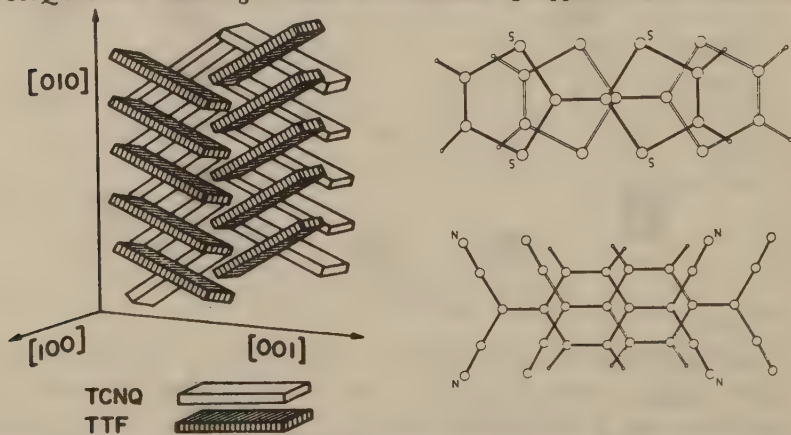


Abb. 2 : Stapelung im TTF - TCNQ (links) und molekulare Überlappung im TTF - bzw. TCNQ - Stapel (rechts) (15).

Der Abstand benachbarter TTF Moleküle im Stapel ist mit $3,47 \text{ \AA}$ kürzer als beim normalen TTF mit $3,62 \text{ \AA}$. Der TCNQ - Abstand im Stapel von $3,17 \text{ \AA}$ ist einer der kürzesten, der für TCNQ - Salze gefunden wurde (16). Diese sehr kurzen Abstände in den beiden Stapeln erlauben die Überlappung von π - Orbitalen benachbarter Molekülseiten. Die Überlappung ist gemäß der p_z - Wellenfunktion längs der Packungsachse am stärksten. Zwischen den Stapeln findet ein Elektronenübergang statt, d.h. die Verbindung stellt einen Charge - Transfer - Komplex dar. Nach röntgenographischen Untersuchungen (Vergleich der intramolekularen Bindungslängen) werden durchschnittlich 0,59 Elektronen pro TTF - Molekül auf den TCNQ - Stapel übertragen (9). Auf diese Weise entstehen in beiden Stapeln teilweise gefüllte Bänder, die eine Elektronenleitung fast nur entlang der Stapelrichtung erlauben. TTF - TCNQ besitzt eine hohe anisotrope Leitfähigkeit und verhält sich im wesentlichen wie ein quasi - eindimensionales Metall. Der Begriff "Organisches Metall" ist

in gewisser Weise irreführend, denn diese Festkörper sind weder duktil noch verformbar. Meist sind es zerbrechliche organische Kristalle. Die einzigen Eigenschaften, die sie mit den Metallen gemeinsam haben, sind ihre hohe Reflexion und relativ hohe elektrische Leitfähigkeit, die bei tiefen Temperaturen zunimmt. Gute Zusammenfassungen über Synthese und Eigenschaften organischer Metalle findet man in (16) bis 1976, in (17) bis November 1979 und in (9, 18) bis 1981.

2.2 Die ersten organischen Supraleiter

Auf eines der wichtigsten Probleme eindimensionaler Systeme wies schon 1954 Rudolf Peierls hin (19). Er machte darauf aufmerksam, daß die äquidistante Anordnung von Molekülen entlang eines Stapels nicht bei allen Temperaturen begünstigt ist. Bei tiefen Temperaturen kann sich die Gesamtenergie der Substanz verringern, wenn sich eine Überstruktur in der eindimensionalen Anordnung ausbildet, in der je zwei Moleküle zusammen- bzw. auseinanderrücken. Es bilden sich periodisch wechselnde Bereiche größerer und kleinerer Ladungsdichte aus. Durch eine Periodizitätsverdoppelung spaltet sich ein halb gefülltes Valenzband in ein vollbesetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband auf. Ein organischer Leiter wird mit dem Auftreten von Ladungsdichtewellen (CDW, charge density wave) zu einem Halbleiter oder Isolator. Peierls-Verzerrungen treten bei organischen Leitern meist zwischen 50 K und RT auf. Beim TTF-TCNQ geschieht dies beim Abkühlen unter 58 K im TCNQ- und unter 38 K auch im TTF-Stapel. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems war die Synthese besserer Elektronendonatoren durch Substitution des Schwefels durch Selen im TTF und seinen Alkylderivaten (16). Im TSeF-TCNQ, dem zu TTF-TCNQ isostrukturellen Se-Analogon, sank dadurch der Metall-Halbleiter Übergang auf 28 K. Dies konnte mit der größeren Orbitalausdehnung des Selens erklärt werden, die zu einer stärkeren Überlappung im Donorstapel und zu einem breiteren Donorband führte. Klaus Bechgaard synthetisierte 1974 das TMTSF (Tetramethyltetraselenafulvalen). Die ersten TMTSF-Salze wurden auch Bechgaard-Salze genannt. Die schwarze Modifikation des TMTSF-TCNQ mit getrennten Donor- und Akzeptorstapeln besaß eine hohe Leitfähigkeit ($\sigma = 10^3$ S/cm) bei RT, wies aber bei 60 K einen Metall-Isolator Übergang auf (13). Inzwischen wurde von D. Jerome in Orsay damit begonnen, den Einfluß hoher Drücke auf die elektrischen Eigenschaften organischer Leiter zu untersuchen. Man hoffte durch Anwendung von Druck die Molekülstapel zusammenzupressen und so das Auftreten von Ladungsdichtewellen zu unterdrücken. Aber erst die Kombination von TMTSF mit 2,5-Dimethyl-TCNQ ergab bei tiefen Temperaturen eine hochleitende Phase mit 200000 S/cm bei 10 kbar (13). Durch Anlegen eines Magnetfeldes

senkrecht zu den Stapeln oder durch Beschiessen mit kurzwelliger Strahlung ließ sich der hochleitende Zustand im **TMTSF-DMTCNQ** unterdrücken. Dies wurde als Beleg für eine vorübergehende, fluktuierende Cooper-Paarbildung entlang der eindimensionalen TMTSF-Stapel gedeutet. Deshalb begann man durch Elektrokristallisation TMTSF-Verbindungen herzustellen, die überwiegend aus TMTSF-Stapeln bestanden, und die im Vergleich zum TCNQ kleine, anorganische Anionen zum Ladungsausgleich enthielten. Im Dezember 1979 wurde an **(TMTSF)₂PF₆** von D. Jerome und M. Ribault zum ersten Mal Supraleitung in einer organischen Verbindung nachgewiesen (20). Messungen der Leitfähigkeit und des Meissner-Effektes zeigten, daß **(TMTSF)₂PF₆** nach langsamen Abkühlen unter einem Druck von 12 kbar bei 0,9 K supraleitend wurde. Supraleitung im Bereich von 1 K wurde auch in einer Reihe anderer **(TMTSF)₂X**-Salze (**X** - **AsF₆**, **SbF₆**, **TaF₆**, **ReO₄**, **FSO₃**) gefunden (13, 21 - 23). Aber nur **(TMTSF)₂ClO₄** verlor schon bei 1,2 K und unter Normaldruck jeden elektrischen Widerstand (24). Die elektrische Leitung erfolgt über die kurzen Interstapel- und die Intrastapelkontakte der Se-Atome (Abb. 3 links und Abb. 3 rechts), die bei Temperaturen < 125 K deutlich kürzer als die van-der-Waals-Radiensumme von 4,0 Å sind.

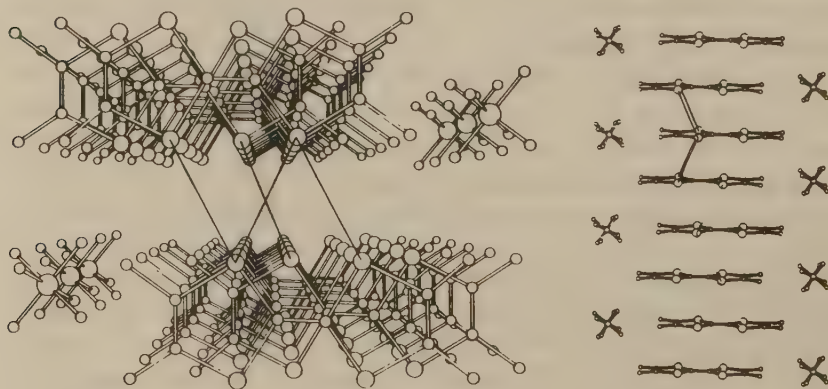
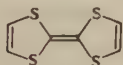


Abb. 3 : Kristallstruktur des Normaldrucksupraleiters **(TMTSF)₂ClO₄** (13). Links: Sicht in Stapelrichtung. Rechts: Seitenansicht der zick-zack Stapelung.

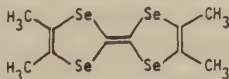
Den Verbindungen der **(TMTSF)₂X**-Familie ist die zick-zack-förmige TMTSF-Molekülstapelung gemeinsam, sie unterscheiden sich jedoch durch die Geometrie der Anionen. Im Leitungsprozeß selbst spielt das Gegenion des TMTSF keine wesentliche Rolle, es bestimmt aber die Feinheiten der Gitterstruktur, und seine Anordnung hat bedeutende Auswirkungen auf die Leitungseigenschaften. In den **(TMTSF)₂X**-Strukturen befinden sich die Anionen in einem Inversionszentrum. Anionen, die

nicht zentrosymmetrisch sind (z.B. ClO_4^-), besetzen bei zu schneller Abkühlung auf tiefe Temperaturen zwei äquivalente Positionen in statistischer Verteilung im Kristallgitter. Diese eingefrorene Orientierungsunordnung der Anionen zerstört die Supraleitung im $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

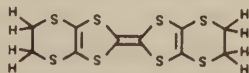
Die Entdeckung metallischer Leitfähigkeit bis 1,4 K in $(\text{ET})_2\text{ClO}_4(\text{TCE})_{0,5}$ (ET oder BEDT - TTF = bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen) stimulierte 1982 eine intensive Suche nach neuen Anionenderivaten (25). Das Hauptmerkmal der Struktur dieses Salzes ist die zweidimensionale Seite - an - Seite Anordnung der ET Moleküle mit einem komplexen Netzwerk von kurzen Zwischenstapel - Kontakten ($< 3,7 \text{ \AA}$; $3,7 \text{ \AA}$ = Summe der Schwefel - van - der - Waals - Radien). 1982 fanden Parkin, Engler, Schumaker, Lagier, Lee, Scott und Greene (26) mit $(\text{ET})_2\text{ReO}_4$ das erste supraleitende Radikalkationensalz dieses organischen Schwefeldonors mit erweitertem TTF - Gerüst. Im Vergleich zu den $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ - Materialien wies diese ET - Verbindung zwei wichtige strukturelle Unterschiede auf: 1) Das ET Molekül ist mit seinen endständigen, aus der Molekülebene herausragenden Ethylengruppen nicht planar. 2) Das Re - Atom des Anions liegt nicht auf einem kristallographischen Symmetriezentrum und das Anion schien daher strukturell geordnet zu sein. Im $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ war das letztere eine notwendige Voraussetzung für Supraleitung.



TTF



TMTSF



ET

2.3 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es neue organische Metalle und Supraleiter mit den Donoren TTF, TMTSF und ET zu synthetisieren. Besondere Betonung lag dabei auf der Züchtung von Einkristallen. Die Untersuchung der Struktur und der physikalischen Eigenschaften (in ergänzender Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. K. Andres am Walther Meissner Institut für Tieftemperaturforschung in Garching) sollte Aufschluß geben, mit welchen Substanzen bzw. mit welchen Anionen höhere Sprungtemperaturen zu erreichen sind. Die Rolle der Anionen bei der Strukturbildung und ihr Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften sollte geklärt werden. Dafür kamen Anionen unterschiedlicher Größe (Volumen bzw. Länge), Ladung, Symmetrie und Pearson - Weichheit in Frage. Das für die Einkristallzüchtung organischer Supraleiter neu entdeckte Potential der Elektrokristallisation sollte dabei zur Anwendung kommen.

3. Ergebnisse

3.1 ET - Radikalkationen - Salze mit linearen Anionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von neuen ET - Verbindungen mit linearen Anionen synthetisiert (V 1 - 36):

$\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$	Supraleiter
$\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$	Organisches Metall (27)
$\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$	Organisches Metall (28)
$\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$	Supraleiter (28, 29, 30)
$\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$	Supraleiter (29, 30)
$\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$	Organisches Metall (27)
$t - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$	Halbleiter (31)
$t - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$	Halbleiter (31)
$\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$	Organisches Metall (32, 33)

Durch die Verkleinerung der Elementarzellengröße im Vergleich zum $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ hoffte man die für die elektrische Leitung wichtigen S...S - Wechselwirkungen zwischen den ET - Molekülen zu verstärken und damit die Sprungtemperatur (T_c) zu steigern. Die Anionen X dieser $(\text{ET})_2\text{X}$ - Strukturen können nach ihrer Länge wie folgt geordnet werden: I_3 : 10,1 Å; I_2Br : 9,7 Å; AuI_2 : 9,4 Å; IBr_2 : 9,3 Å, $\text{Au}(\text{CN})_2$: 9,2 Å; AuBr_2 : 8,7 Å. Die Anionenlängen wurden berechnet, indem man zur Summe der röntgenographisch gefundenen Bindungsabstände den doppelten van - der - Waals - Radius (34) der äußeren Atome (Liganden) addierte.

Es wurde auch versucht $(\text{ET})_2\text{X}$ - Verbindungen mit X = SCN, OCN, N_3 , AgI_2 , TiI_2 , TiCl_2 , $\text{Ti}(\text{SCN})_2$, $\text{Au}(\text{N}_3)_2$, CN, Cl und Br darzustellen (V 37 - 58).

3.1.1 Organische Supraleiter: $\beta - (\text{ET})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}_3, \text{IBr}_2, \text{AuI}_2$)

Yagubskii et. al. fanden 1984 mit $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ den ersten Normaldrucksupraleiter des ET mit $T_c = 1,5$ K (35). Von der Verbindung $(\text{ET})_2\text{I}_3$ ist eine weitere metallische, aber nicht supraleitende Modifikation bekannt: $\alpha - (\text{ET})_2\text{I}_3$ (36, 37). Es gibt noch einige andere, z.T. supraleitende ET - Radikalkationen - Salze mit Jodanionen, die aber eine abweichende Stöchiometrie besitzen (37): $\gamma - (\text{ET})_3(\text{I}_3)_{2,5}$ ($T_c = 2,5$ K), $\delta - (\text{ET})\text{I}_3$, $\varepsilon - (\text{ET})_2\text{I}_3(\text{I}_8)_{0,5}$ ($T_c = 2,5$ K). Die γ -, δ - und ε - Phasen wurden bisher nur von russischen Autoren publiziert. Von all diesen ET - Verbindungen mit Jodanionen ist $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ die interessanteste Substanz, weil sie eine Tief- T_c - Phase ($T_c = 1,5$ K) und eine Hoch- T_c - Phase ($T_c = 8$ K) besitzt (30, 38). Die Hoch -

T_c -Phase ist allerdings nur unter 125 K thermodynamisch stabil und kann bisher in reiner Form ausschließlich durch eine spezielle Druck - Temperatur - Behandlung realisiert werden (39). Das 1984 synthetisierte β -(ET)₂IBr₂ besaß mit $T_c = 2$ K eine höhere Sprungtemperatur als die Tief- T_c -Phase des β -(ET)₂I₃ (40). Man vermutete damals, daß β -Phasen mit kürzeren Anionen eine höhere Sprungtemperatur besitzen. Eine Reihe von (ET)₂X-Salzen mit kleineren (linearen) Anionen wurde in den letzten Jahren hergestellt und auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht.

β -(ET)₂IBr₂

Synthese. Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Elektrokristallisation aus THF oder PhCN gewonnen (V 9 - 14). In THF wuchsen nur bei größeren Stromdichten ($2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) und in gesättigten ET-Lösungen schöne, verzerrt sechseckige, schwarze Platten, die bei $T_c = 1,7$ K supraleitend wurden (V 10). Die Form der Pt-Elektroden hatte keinen erkennbaren Einfluß (V 11). Niedrige, d.h. zu ET äquimolare Leitsalzkonzentrationen führten nicht zu gut ausgebildeten Einkristallen (V 9). Aus TCE-Lösungen konnten trotz der Verdünnung mit CH₂Cl₂ keine Einkristalle gewonnen werden, weil das Anion des Leitsalzes nBu₄NIBr₂ zu Halogen und Halogenid dissoziierte und sofort zu einem mikrokristallinen Produktniederschlag führte. Die Zersetzung des Leitsalzes in TCE konnte auch bei Et₄NI₂Br (V 1 - 3) beobachtet werden. In PhCN wuchsen bei niedrigen ET-Konzentrationen (V 13) keine Kristalle bis $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dagegen konnten durch Keimbildung mit $2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und Herabschalten auf $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ größere, dünne, schwarze Blättchen erhalten werden. Mit höheren ET- und Leitsalzkonzentrationen ließen sich in PhCN auch schon bei $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lange Blättchen (max. $7 \times 1 \times 0,2 \text{ mm}^3$) kristallisieren, falls vorher mit $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Kristallkeime geschaffen wurden (V 14). Das Oxidationspotential des ET und die notwendige lokale Übersättigung für die Kristallkeimbildung wurde in PhCN bei $1,5 - 2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht. In THF wuchsen über dem Potential- bzw. Stromdichteschwellenwert für die Kristallkeimbildung ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in V 10) nur fasrige Blättchen. Erst ab $2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erhielt man Einkristalle. Dies und die relativ niedrigen Stromausbeuten von 41 - 46% weisen auf eine vorausgehende, konkurrierende Leitsalzoxydation hin. Das frei werdende Halogen (I₂, Br₂, IBr) konnte dann das ET chemisch oxidieren. Die aus THF und unter $1,0$ bzw. $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erhaltenen Kristalle zeigten ähnlich verwachsene, fasrige Formen, wie sie für die schlecht kristallisierenden (ET)₂X (X = Br, Cl)-Salze (V 37/38, V 43 - 47) gefunden wurden. Oberhalb $2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ wurde in THF nicht nur das Anion des Leitsalzes, sondern auch das ET oxidiert. Erst die Schaffung von "richtigen" Kristallkeimen durch die elektrochemische Donoroxidation bei höheren Stromdichten ermöglichte die Gewinnung von brauchbaren Einkristallen. Unter $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ könnte das

ET auch in PhCN chemisch oxidiert worden sein. Es kristallisierten wahrscheinlich keine fasrigen Blättchen wie in THF, weil das PhCN die besten Lösungseigenschaften für ET-Salze besitzt. Mit sehr hohen Stromdichten ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) erhält man einen nicht verwertbaren mikrokristallinen Ansatz. In PhCl wuchsen auch nach dem Auftreten eines Kristallniederschlags an der Anode noch schwarze Blättchen (V. 15). Da sich die Zusammensetzung der Lösung durch den Niederschlag verändern kann, empfiehlt es sich hier nicht PhCl als Lösungsmittel zu verwenden.

Struktur. Die kristalline Struktur (Raumgruppe $P\bar{1}$) von $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ ähnelt der von $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$; sie sind zueinander isostrukturell. Beide Derivate enthalten alternierende zweidimensionale Schichten linearer Anionen, zwischen denen ein ausge dehntes Netzwerk "gewellter Donorstapel" eingeschoben ist. Dieses Netzwerk besitzt in a- und $(-a+b)$ -Richtung kurze S...S-Wechselwirkungen ($\leq 3,7 \text{ \AA}$) zwischen den zu Stapeln aufgereihten ET-Molekülen.

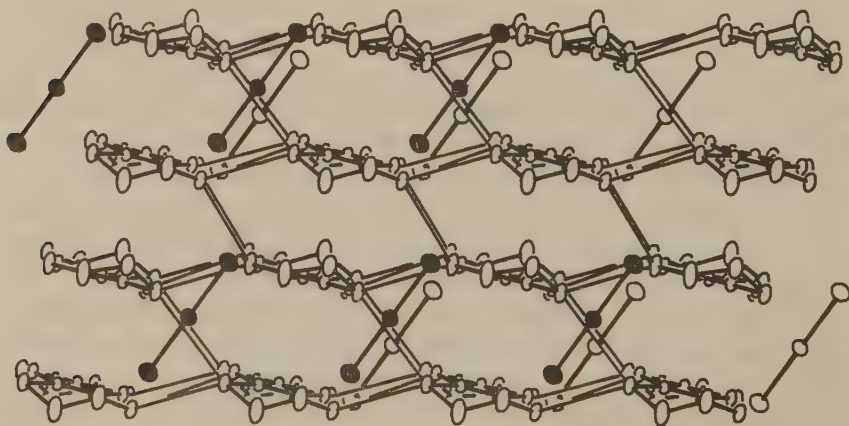


Abb. 4 : Struktur von $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$. Zwischen den Anionenschichten befindet sich das zweidimensionale Schwefelnetzwerk der ETs (ohne H-Atome) mit S...S-Abständen $\leq 3,7 \text{ \AA}$. Sicht direkt in Richtung der langen molekularen ET-Achse. 20% Ellipsoide.

Als kurz werden S...S-Abstände bezeichnet, die unter der Summe der van-der-Waals-Radien ($3,7 \text{ \AA}$ nach L. Pauling (34)) liegen. J. Williams et. al. (40) benutzen van-der-Waals-Radien nach A. Bondi (41). Kurze S...S-Abstände haben dann ihr Maximum bei $3,6 \text{ \AA}$. Abb. 4 zeigt jeweils eine Schicht von IBr_2 -Anionen vor (schwarz) und hinter (weiß) einer ET-Schicht. Die Ethylengruppen des ETs treten an beiden Enden des Moleküls aus der Papierebene heraus und halten die

Anionen wie in einer Zange im Griff. Die S-Atome benachbarter, paralleler ET-Moleküle in den Stapeln haben zueinander keine kurzen Abstände. Die Stapelung der ETs zwischen den IBr_2 -Anionenschichten ist in Abb. 5 zu sehen. Alle Innerstapelabstände der S-Atome unter $4,0 \text{ \AA}$ und S...Br-Abstände unter $4,1 \text{ \AA}$ sind eingetragen (Standardabweichung: $\Delta = \pm 0,001 \text{ \AA}$). Kurze Anion-Anion-Abstände unter der van-der-Waals-Radiensumme ($\text{Br}\dots\text{Br} \leq 3,9 \text{ \AA}$) existieren nicht. Der kürzeste Br...Br-Abstand beträgt $4,146(3) \text{ \AA}$.

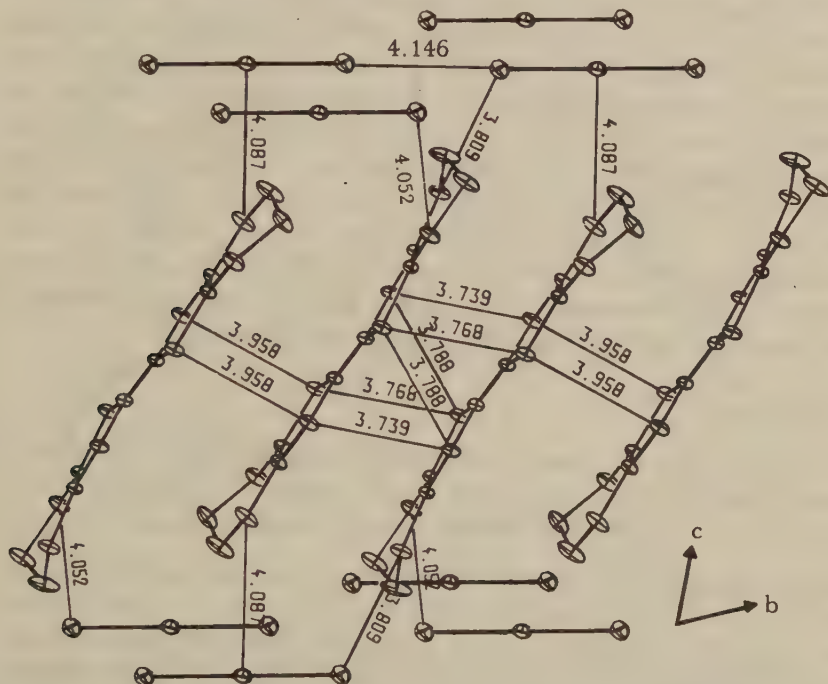


Abb. 5 : Stapelung der ET-Moleküle im $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$. Sicht in Richtung der kurzen molekularen ET-Achse. 20% Ellipsoide.

Das Volumen der Einheitszelle von $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ bei RT ist mit $829,1(2) \text{ \AA}^3$ um $2,6-3,1\%$ kleiner als das Elementarzellenvolumen des in dieser Arbeit synthetisierten $\beta-(\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ (V 18) mit $850,6(2) \text{ \AA}^3$ bzw. der in der Literatur gefundenen Werte von $855,9(2) \text{ \AA}^3$ (42) und $852,2(2) \text{ \AA}^3$ (37) für $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$. Dies ist eine Folge des um 7% kürzeren Br-I-Abstandes ($2,713(1) \text{ \AA}$) im Vergleich zum I-I-Abstand ($2,906(2) \text{ \AA}$) des Trijodidanions in $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$. Das Elementarzellenvolumen des $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ bei 120 K beträgt $829,2(3) \text{ \AA}^3$ (42) und ist gleich groß wie das Raumtemperaturvolumen für $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$.

Elektrische Eigenschaften.

$\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ ist ein Normaldrucksupraleiter ($T_c = 1,7 - 2,3 \text{ K}$) mit einem Beginn der Supraleitung (siehe Definition in 3.1.4) bei $2,7 - 2,8 \text{ K}$ (29, 40, 43, 44). An den in dieser Arbeit durch Elektrokristallisation in THF dargestellten Einkristallen (V 10) wurde zum ersten Mal durch Messung der diamagnetischen Abschirm- und Meissner-Suszeptibilitäten nachgewiesen, daß es sich bei dieser Verbindung um einen Volumensupraleiter handelt (siehe 3.1.4). Im $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ tritt bis 8 kbar kein Übergang zu einer Hoch- T_c -Phase wie im $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ auf (30, 44). Die über 10 Tage mit $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in PhCN kristallisierten Blättchen (V 14) zeigten trotz einwandfreier Elementaranalyse nur noch eine Spur von Supraleitung. Sie waren durch die lange Elektrokristallisationszeit zu sehr mit den anodischen Nebenprodukten (Halogenid- oder Trihalogenidanionen des Brom und Jods) verunreinigt. Selbst wenn bei diesen Kristallen kein einfaches Halogenid, sondern nur ein anderes Trihalogenid (I_3 oder I_2Br) in Spuren eingebaut wurde, war dies für die Reduzierung der Supraleitung durch Besetzungs- bzw. Orientierungsunordnung ausreichend (siehe 3.1.2). Mit $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ -Kristallen kann man ein Widerstandsverhältnis $R_{300\text{K}}/R_{4\text{K}}$ von 1000 - 1250 erhalten (43, 44). Die Leitfähigkeit dieser Verbindung beträgt bei RT etwa $20 \text{ S}/\text{cm}$ (44).

$\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$

$\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ schien die Design-Strategie, daß β -Phasen mit kleineren linearen Anionen eine höhere T_c besitzen, zu bestätigen. Beim $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ mit dem zu IBr_2^- um $0,1 \text{ \AA}$ längeren Anion erwartete man eine niedrigere Sprungtemperatur.

Synthese. Die schönsten Einkristalle konnten durch Elektrokristallisation bei $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aus 1,1,2-TCE gewonnen werden (V 19/22). Diese schwarzen Stäbchen bzw. Plättchen wurden bei $3,1 - 3,5 \text{ K}$ supraleitend. Noch geringere Stromdichten ($0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) erbrachten keine besser ausgebildeten Kristalle. Höhere Stromdichten ($\geq 1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) bzw. Zellenspannungen ($> 1 \text{ V}$) in 1,1,2-TCE (V 20/21) und THF (V 25) führten zur Oxidation des Leitsalzanions, sichtbar an der Goldabscheidung auf der Anode und z.T. auch auf den Kristallen. Die Stromausbeute lag deshalb nur bei 19 - 47%. Nach dem Austausch der Platin- gegen eine Golddrahtanode schied sich in TCE-Lösungen (V 20) kein Gold mehr auf der Anode und den Kristallen bzw. in THF-Lösungen (V 25) nur noch auf der Anode ab.

Struktur. Die Röntgenstrukturanalyse (28, 45) zeigte, daß $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ isostrukturell mit $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ und $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ ist. Die ET-Moleküle sind wie in allen β -Phasen lose und parallel aufeinander gestapelt.

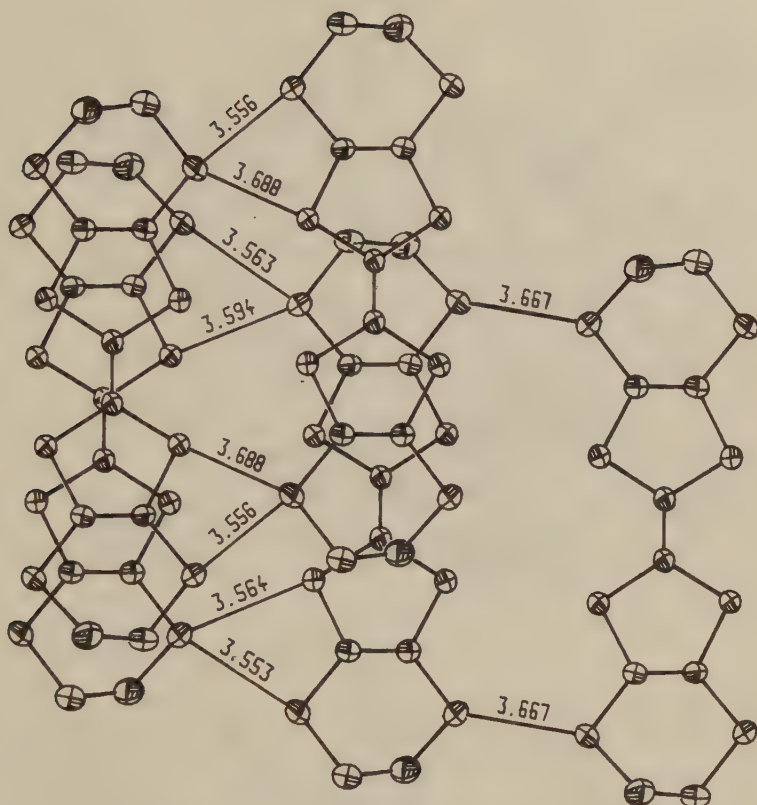


Abb. 6 : Sicht senkrecht auf die ET - Ebenen des $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ mit kristallographisch unabhängigen S...S - Abständen $\leq 3,7 \text{ \AA}$ ($\Delta = \pm 0,004 - \pm 0,007 \text{ \AA}$). 50% Ellipsoide.

Die Seite - an - Seite - Packung der ETs mit kurzen S...S - Zwischenstapelkontakten ($\leq 3,7 \text{ \AA}$) ergibt eine Schicht von gewellten ET - Molekülen, die alternierend durch eine 2D - Schicht von AuI_2 - Anionen verbunden sind. Abb. 7 (oben) zeigt zwei der ET - Stapel aus Abb. 6 in Richtung der kurzen ET - Achse mit ihren kurzen S...S - Zwischenstapelabständen. Nur jedes übernächste ET gehört zu dem gleichen Stapel. Die schwache Dimerisierung der ET - Moleküle im Stapel wird in Abb. 7 (unten) sichtbar. Die in der $(\text{ET})_2^+$ - Einheit auftretenden S...S - Abstände von $3,727 - 3,796 \text{ \AA}$ liegen alle über dem van - der - Waals - Kontakt ($3,7 \text{ \AA}$).

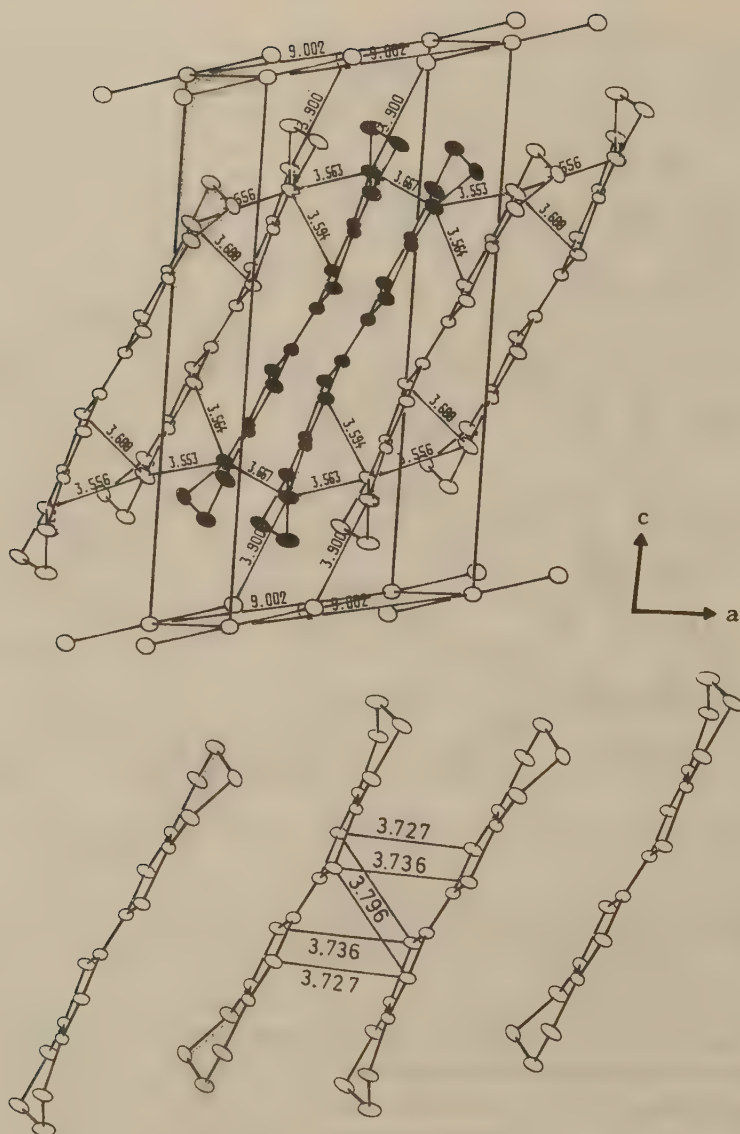


Abb. 7 : Oben: Stapelseitenansicht des β -(ET)₂AuI₂ mit Elementarzelle (schwarz). S...S-Zwischenstapel- und S...I-Abstände $\leq 3,7$ Å bzw. $\leq 4,0$ Å sind eingezeichnet. Unten: Ein ET-Stapel mit S...S-Innerstapelabständen $\leq 4,0$ Å ($\Delta = \pm 0,004 - \pm 0,007$ Å). 20% Ellipsoide.

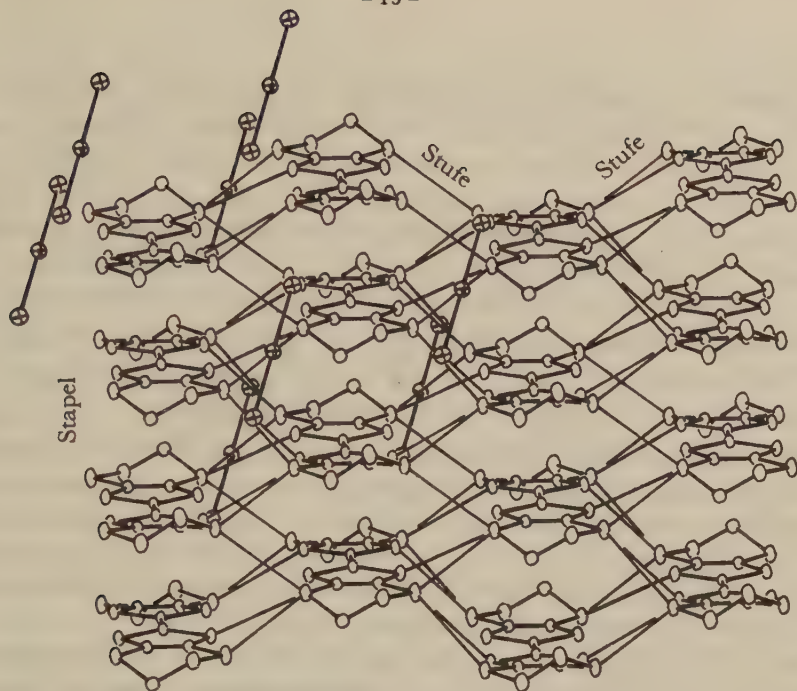


Abb. 8 : Gestufte zweidimensionale ET - Schichtung im $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ mit S...S - Abständen $\leq 3,7\text{-}\text{\AA}$; 20% Ellipsoide.

Die Sicht in Richtung der c - Achse bzw. entlang der langen ET - Achse in Abb. 8 gibt einen Eindruck von dem zweidimensionalen Netzwerk der S - Atome im $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$.

Elektrische Eigenschaften. $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ besitzt die höchste Sprungtemperatur ($T_c = 3,5 - 4\text{ K}$) aller organischen Normaldrucksupraleiter (28, 45). Die Supraleitung ist wie bei den anderen β - Phasen eine Volumeneigenschaft (siehe 3.1.4) (29, 48).

$\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$

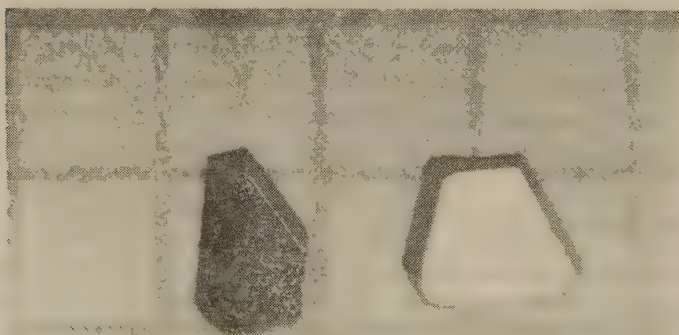
Synthese. Durch Elektrokristallisation in einem $\text{I}_3^-/\text{AuI}_2^-$ - Gemisch mit 4% AuI_2^- konnten in THF erst über 0,4 V Zellenspannung stäbchenförmige, schwarze Einkristalle gezüchtet werden (V 18). Ein großes Stäbchen wurde mit einer Rasierklinge gespalten. Mit dem kleineren Bruchstück wurde die Strukturaufklärung durchgeführt und mit dem größeren die Sprungtemperatur gemessen.

Struktur. $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ ist zu den anderen β - Phasen isostrukturell. Es hat mit $850,6(2)\text{ \AA}^3$ ein um $2 - 6\text{ \AA}^3$ kleineres Elementarzellvolumen als die von

russischen bzw. amerikanischen Arbeitsgruppen gefundenen Werte für $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$: $852,2(2) \text{ \AA}^3$ (37) bzw. $855,9(2) \text{ \AA}^3$ (42). Von den gleichen japanischen Autoren wurden 1984 $848,9 \text{ \AA}^3$ (53) und 1986 $853,0 \text{ \AA}^3$ (52) angegeben, so daß der letzte Wert als gültig angenommen werden kann. Die Verringerung des Elementarzellvolumens des in dieser Arbeit synthetisierten $\beta-(\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ könnte somit dem spurenweisen Einbau von AuI_2^- in den Kristall entsprechen. Die Au-Analyse (ICP) der Kristalle ergab einen Au-Gehalt von 0,12%. Die durchschnittliche Bindungslänge im Anion liegt mit $2,906(1) \text{ \AA}$ knapp unter den veröffentlichten Werten von $2,909(1)$ (37) und $2,912(1)$ (42) für das I_3^- im $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$. Die Au-I-Bindungslänge im $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ beträgt $2,556(1) \text{ \AA}$.

Elektrische Eigenschaften. Der Einbau von kleinen Mengen AuI_2^- im $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ sollte die inkommensurable Gittermodulation unter 200 K (42) verhindern, die wahrscheinlich durch das für die ideale β -Struktur zu lange I_3^- hervorgerufen wird. $\beta-(\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ wird unter Normaldruck bei 0,67 K supraleitend. Schon diese Zumischung von 0,1% AuI_2^- führt zur Halbierung der Sprungtemperatur im Vergleich zum $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ ($T_c = 1,5 \text{ K}$).

In $\beta-(\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ koexistieren zwei Arten von Unordnung: Die zur Tief- T_c -Phase führende und mit der Überstruktur gekoppelte Konformationsunordnung der Ethylengruppen ist noch nicht verschwunden. Dazu kommt die Besetzungsunordnung auf der Seite der Anionen, die zu einem ungleichmäßigen Potential gegenüber den ET-Molekülen führt.



$\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ - Einkristalle

3.1.2 Zerstörung der Supraleitung durch Unordnung in den organischen Metallen $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$ und $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_{3-0,76}(\text{AuI})_{2,24})$

$\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$

Nach der Entdeckung von Supraleitung mit höherer T_c im $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ mit dem längeren und weicheren Anion im Vergleich zum IBr_2 -Salz, hoffte man mit $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$ die Sprungtemperatur auf 5–6 K zu steigern.

Synthese. Aus TCE konnten wegen der Leitsalzzerersetzung keine Einkristalle gewonnen werden. Beim Zusammengeben einer gesättigten ET- und einer ca. 10^{-4} molaren $\text{Et}_4\text{NI}_2\text{Br}$ -Lösung fiel sofort und fast quantitativ ein schwarzer, mikrokristalliner Niederschlag aus, dessen Elementaranalyse etwa $(\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$ entsprach (V 1). In einer verdünnteren Lösung stimmte die Analyse des Niederschlages nicht mehr mit dem erwarteten Produkt überein (V 2). Aus TCE/ CH_2Cl_2 konnten schwarze, verzerrt sechseckige Plättchen mit der typischen β -Form erhalten werden (V 3). In einer TCE/THF-Mischung kristallisierten bei $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nur dünne Plättchen (V 4). Die besten Einkristalle erhielt man in reinem THF bei $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mit 78%iger Stromausbeute (V 5). Diese Kristalle wurden für die T_c -Messungen verwendet. Bei wesentlich erhöhten Leitsalzkonzentrationen (17 mmol/l in V 6) wuchsen bis $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ keine Kristalle. Die Erhöhung der Stromstärke um ein weiteres Zehntel – $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ führte zu einem sehr seltenen Fall bei Elektrokristallisationen: Es wuchs nur ein einziger perfekter Einkristall. Unter $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ wurde offensichtlich das Oxidationspotential des ET und eventuell die Übersättigung für die Nukleation nicht erreicht. In PhCN (V 7) kristallisierten die größten, sechseckigen Plättchen (max. $3,5 \times 2,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$) bei der niedrigsten gefundenen Stromausbeute (15%).

Struktur. Diese Verbindung ist zu den anderen β -Phasen isostrukturell. Ihr Elementarzellenvolumen liegt mit $842,3(3) \text{ \AA}^3$ (46a) bzw. $841,6(4) \text{ \AA}^3$ (47) zwischen dem von $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ ($852,2(2) \text{ \AA}^3$) und $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ ($839,8(3) \text{ \AA}^3$). Das entspricht der Anionenlänge des I_2Br^- ($9,7 \text{ \AA}$), die zwischen der des I_3^- ($10,2 \text{ \AA}$) und der des AuI_2^- ($9,40 \text{ \AA}$) liegt.

Elektrische Eigenschaften. Die $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$ -Kristalle aus V 5 wurden bis 1,2 K, auch unter einem Druck von 1,5 kbar, nicht supraleitend. Das stimmt mit T_c -Messungen überein, die von amerikanischen und japanischen Arbeitsgruppen mit anderen Methoden bis $T = 0,5 \text{ K}$ und $p \leq 5 \text{ kbar}$ (46a) bzw. $T = 0,050 \text{ K}$ und $p = 3 \text{ kbar}$ (43) durchgeführt wurden. Man fand nicht das geringste Anzeichen für Supraleitung im $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$. Als Ursachen kommen die Orientierungsunordnung des asymmetrischen Anions und das permanente elektrische Dipolmoment des Anions

in Frage (43). Das I_2Br -Anion nimmt in der Struktur zwei äquivalente Orientierungen (I-I-Br oder Br-I-I) gleichwertig ein, die über das Inversionszentrum miteinander verknüpft sind (47). Supraleitung in organischen Verbindungen wird durch Anionenunordnung empfindlich gestört. Im Normaldrucksupraleiter $(TMTSF)_2ClO_4$ kann durch schnelles Abkühlen (> 3 K/min.) die Unordnung des nicht zentrosymmetrischen Anions eingefroren und damit die Supraleitung unterdrückt werden (24). Das $(TMTSF)_2FSO_3$ mit seinem dipolaren Anion ist zumindest kein Volumensupraleiter (23). Wahllos orientierte dipolare Anionen beeinträchtigen die Supraleitung in organischen Materialien (49).

$\beta - (ET)_2(I_3)_{0,76}(AuI_2)_{0,24}$

Synthese. Ziel der hier aufgeführten Versuche war es eigentlich $\beta - (ET)_2AuI_2$ zu synthetisieren. Das Leitsalz nBu_4NAuI_2 sollte in V 16 und V 17 elektrochemisch durch anodische Oxidation eines Golddrahts in einer TCE-Lösung von nBu_4NI dargestellt werden. Die entstandenen Lösungen waren wie reine nBu_4NAuI_2 -Lösungen hellgelb und an der Anode hatte sich kein Gold abgeschieden. Es war kaum I_3^- durch anodische Oxidation von AuI_2^- entstanden. Das eventuell bei einer elektrochemischen Oxidation entstehende AuI_4^- ist in organischen Lösungsmitteln nicht stabil und zersetzt sich sofort zu Gold und Jod (50). Größere Mengen I_2 bzw. I_3^- hätten die Lösung sofort orange bis dunkelrot gefärbt. Während der anodischen Darstellung des nBu_4NAuI_2 zeigte sich an der Anode auch keine rötliche Färbung durch entstehendes Jod wie dies an einer Pt-Anode der Fall ist. Die Strukturanalyse eines durch die anschließende Elektrokristallisation gewonnenen schwarzen Stäbchens (V 16/20) zeigte jedoch, daß I_3^- in geringen Mengen erzeugt und vor allem bevorzugt eingebaut wurde.

Struktur. Das Elementarzellvolumen und die größere, durchschnittliche Bindungslänge (2,767(1) Å) im Anion führten bei der Röntgenstrukturuntersuchung zu dem Schluß, daß es sich bei der Verbindung um kein reines AuI_2 -Salz handeln konnte. Die genaue Zusammensetzung wurde durch die Freigabe der Besetzungszahlen für I_3^- und AuI_2^- bei den Verfeinerungszyklen ermittelt. $\beta - (ET)_2(I_3)_{0,76}(AuI_2)_{0,24}$ ist zu den anderen β -Phasen isostrukturell. Das Elementarzellvolumen entspricht mit 845,9(2) Å³ eigentlich einem Austausch von 50% des I_3^- gegen das 0,8 Å kürzere AuI_2^- , wenn man es mit den Elementarzellvolumina von $\beta - (ET)_2I_3$ bzw. $\beta - (ET)_2AuI_2$ vergleicht (852,2(2) bzw. 839,8(3) Å³). Für die I-I- bzw. Au-I-Bindungsabstände im $\beta - (ET)_2(I_3)_{0,76}(AuI_2)_{0,24}$ wurden längenmäßig konvergierende Werte von 2,889(1) Å bzw. 2,645(1) Å gefunden.

Elektrische Eigenschaften. Die $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$ - Kristalle zeigten keine Spur von Supraleitung bis 1,2 K unter Normaldruck. Im $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ konnte die Supraleitung schon durch Zumischen von 2 - 5 Molprozent IO_4^- völlig unterdrückt werden (51). Im $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,9}(\text{AuI}_2)_{0,1}$ wurde ebenfalls keine Supraleitung beobachtet (52). Mit einem AuI_2^- - Anteil von 90% erhielt man ein supraleitendes Radikalkationen - Salz: $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,1}(\text{AuI}_2)_{0,9}$ besitzt eine im Vergleich zum reinen Goldjodid - Salz reduzierte Sprungtemperatur ($T_c = 2,1 \text{ K}$) (52). Die Konformationsunordnung der Ethylengruppen existiert im $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,1}(\text{AuI}_2)_{0,9}$ nicht mehr. Es verbleibt nur noch die Unordnung in der Besetzung der Anionenstellen. Im $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$ muß deshalb wie bei der Verbindung mit 10% AuI_2^- die Konformationsunordnung erhalten geblieben sein und/oder die verstärkte Besetzungsunordnung bei den Anionen führt zur Unterdrückung der Supraleitung.

3.1.3 Strukturvergleich der β -Phasen

Vergleich der $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ - und $(\text{ET})_2\text{X}$ -Strukturen. Alle supraleitenden $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ -Salze mit oktaedrischen und tetraedrischen Anionen sind isostrukturell (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$). Die fast planaren TMTSF-Moleküle sind zick-zack-förmig parallel aufeinander gestapelt (Abb. 3). Die TMTSF-Moleküle sind dabei nur longitudinal, also in Richtung ihrer langen molekularen Achse gegeneinander verschoben. Diese immer wiederkehrende Struktur wird durch die gute Überlappung der p_z -Se-Atomorbitale im Stapel begünstigt. Außerdem liegen bei dieser zick-zack-Anordnung die Methylgruppen nicht genau übereinander. Die vier endständigen Methylgruppen verhindern lediglich, daß sich die TMTSF-Moleküle schon bei Raumtemperatur zu nahe kommen können und z.B. Dimere durch einen Peierls-Übergang bilden. Allein das $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ wird unter Normaldruck supraleitend ($T_c = 1,4$ K). Die unter einem Druck von 6,5–12 kbar und bei $T_c = 0,4$ –1,4 K supraleitenden $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ -Verbindungen mit oktaedrischen Anionen bleiben bis ca. 15 K ($p = 0$ kbar) metallisch (21). Nur das $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ ($T_c = 1,3$ K; $p = 9,5$ kbar) und das $(\text{TMTSF})_2\text{FSO}_3$ ($T_c = 2$ K; $p = 6,5$ kbar) besitzen Metall-Isolator-Übergänge bei 180 bzw. 86 K ($p = 0$ kbar) (23, 24). Jedes TMTSF hat in diesen Verbindungen schon bei RT drei kurze Se...Se-Zwischenstapelabstände unter 4,0 Å Länge (Se-Atom-van-der-Waals-Radiensumme: 4,0 Å nach Pauling (34) oder 3,9 Å nach Bondi (41)). Innerhalb der Stapel gibt es bis zu sechs kurze Se...Se-Abstände benachbarter TMTSFs. Beim Übergang von RT zu 125 K verkürzen sich die Se...Se-Abstände zwischen den Stapeln doppelt so stark wie Se...Se-Abstände in den Stapeln (22). Anionenordnungsvorgänge beim Abkühlen, wie sie im $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ auftreten (24), spielen im β - $(\text{ET})_2\text{X}$ -System keine Rolle. Die $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ -Radikalkationen-Salze stellen quasi-zweidimensionale Leiter dar. Anders als bei den $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ - existiert bei den $(\text{ET})_2\text{X}$ -Verbindungen eine große strukturelle Vielfalt; zwei Faktoren sind dafür wichtig: 1) Aufgrund der nicht in der Molekülebene liegenden Ethylengruppen bildet ET keine starren und engen Stapelungen, wie man es in den eindimensionalen organischen Leitern mit planaren Donoren und/oder Akzeptoren findet. 2) In beiden Verbindungsklassen sind die Donoren nicht genau deckungsgleich "Fläche-über-Fläche" gestapelt. In den β - $(\text{ET})_2\text{X}$ -Strukturen sind die ET-Moleküle aber nicht mehr zick-zack-förmig, sondern gleichsinnig longitudinal gegeneinander verschoben. Auch Versetzungen transversaler Art in der Stapelabfolge, d.h. quer zur langen Molekülachse sind im $(\text{ET})_2\text{X}$ -System möglich (siehe ξ -Phasen). Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der ET-Verbindungen zeigen, daß eine eindimensionale Stapelpackung organischer Donoren keine unabdingbare Voraus-

setzung für eine hohe elektrische Leitfähigkeit ist. Neben den drei Normaldrucksupra-
leitern mit β -Struktur gibt es im ET-System metallische bzw. supraleitende
Radikalkationen - Salze mit unterschiedlichen räumlichen ET - Anordnungen.

Vergleich der β -Strukturen. Die β -(ET)₂X-Phasen (X = I₃, (I₃)_{0,74}(AuI₂)_{0,26},
I₂Br, AuI₂, IBr₂) sind isostrukturell (triklin, P $\bar{1}$). Die ET-Moleküle sind in der
(a + b) - Richtung zu Stapeln angeordnet, die schwach dimerisierte (ET)₂⁺ - Einheiten
enthalten (Abb. 9a). Die ET-Stapel formen molekulare Schichten parallel zur
ab - Ebene.

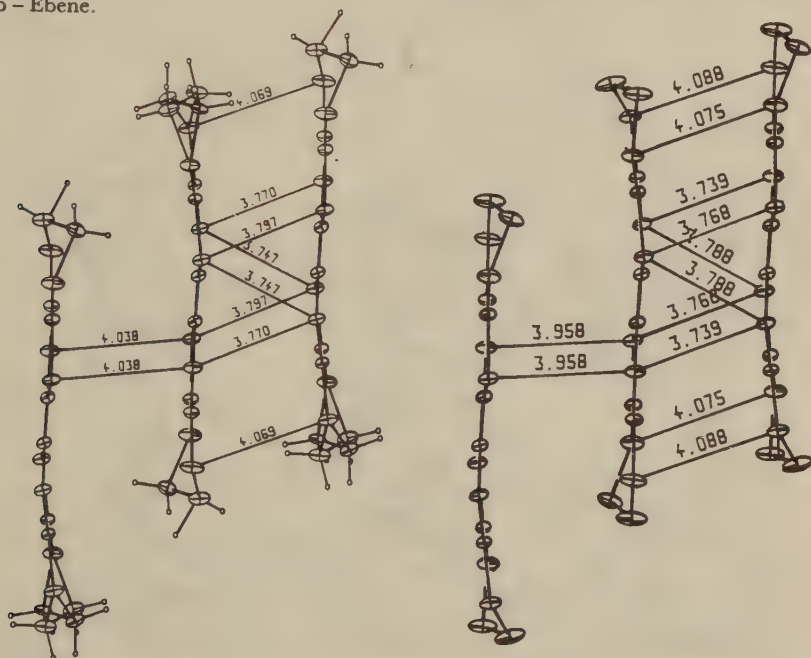


Abb. 9a: S...S-Abstände $\leq 4,1$ Å in den Stapeln von β -(ET)₂(I₃)_{0,999}(AuI₂)_{0,001}
(links) und β -(ET)₂IBr₂ (rechts). $\Delta = \pm 0,001 - \pm 0,003$ Å; 20% Ellipsoide.

Für β -(ET)₂IBr₂ und β -(ET)₂AuI₂ findet man eine ekliptische Konformation der
ET-Ethylenbrücken. Die Ethylenbrücken eines ETs liegen "auf Deckung", wenn
man parallel zur langen molekularen ET-Achse sieht. In den Verbindungen
 β -(ET)₂I₃, β -(ET)₂(I₃)_{0,999}(AuI₂)_{0,001} und β -(ET)₂(I₃)_{0,9}(AuI₂)_{0,1} (52)
existieren die ekliptische und gestaffelte Konformation nebeneinander. Ungefähr die
Hälfte der ET-Moleküle besitzt eine gestaffelte Anordnung der beiden Ethylengruppen
eines ETs. Dies ist in Abb. 9a durch die Zeichnung der gesplitteten Positionen für
die eine Ethylengruppe verdeutlicht. Es können sich nur die ET-Moleküle im Stapel

näher kommen, deren ekliptisch ausgerichtete Ethylengruppen auf der jeweils abgewandten Seite liegen. Die Dimerisierung im Stapel wird so verständlich (Abb. 9a). In der $\beta - (\text{ET})_2\text{X}$ -Reihe ($\text{X} = (\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$, AuI_2 , IBr_2) steigen die durchschnittlichen Innerstapelabstände ($< 4,1 \text{ \AA}$) wie folgt: $3,884(2) \text{ \AA}$, $3,894(4) \text{ \AA}$ und $3,903(1) \text{ \AA}$. Der Durchschnitt der kurzen $\text{S} \dots \text{S}$ -Zwischenstapelabstände ($< 3,7 \text{ \AA}$; Abb. 6, 9 b,c) nimmt in dieser Reihe ab: $3,627(2) \text{ \AA}$, $3,610(4) \text{ \AA}$ und $3,579(1) \text{ \AA}$.

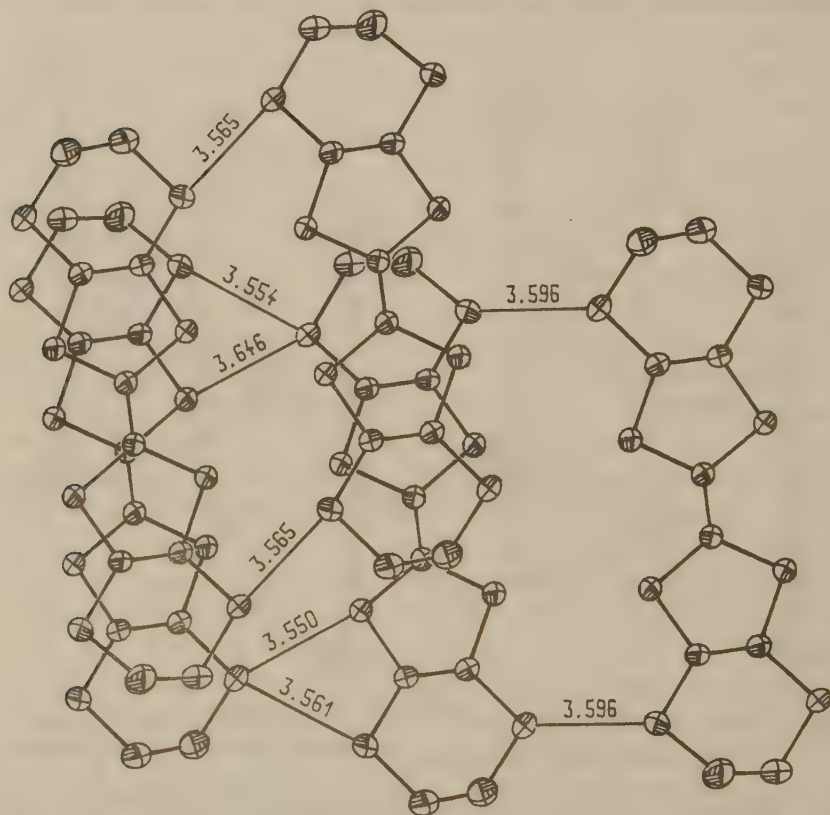


Abb. 9b: $\text{S} \dots \text{S}$ -Zwischenstapelabstände $\leq 3,7 \text{ \AA}$ ($\Delta = \pm 0,001 \text{ \AA}$) im $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$.
50% Ellipsoide.

Die innermolekularen $\text{S} \dots \text{S}$ -Abstände sind in Abb. 10 a zu sehen. Abb. 10 b zeigt alle innermolekularen $\text{C}-\text{C}$ - und $\text{C}-\text{S}$ -Bindungsabstände der ET -Moleküle im $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$. Das ET -Molekül ist viel weniger planar als das TMTSF -Molekül. Aus Abb. 9 a ist auch ersichtlich, daß die eine Hälfte eines jeden ET -Moleküls gegen die andere abgeknickt ist. Legt man im $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ jeweils

eine Ebene durch die C - und S - Atome der beiden ET - Hälften, dann schneiden sie sich unter einem Winkel von $10,2(3)^\circ$. Ohne die Ethylengruppen bilden die ET - Hälften einen Winkel von $6,6(3)^\circ$. Dies ist neben den aus den Molekülhälften ragenden Ethylengruppen der zweite Grund, warum in ET - Verbindungen selten enge Stapelungen auftreten. Kurze S...S - Innerstapelabstände von parallel übereinander gestapelten ET - Molekülen können nur auftreten, wenn sich die ETs wie in den twist - Strukturen gegeneinander verdrehen. Die Ethylengruppen eines ETs liegen dann im Stapel nicht mehr über bzw. unter den Molekülhälften der angrenzenden ETs .

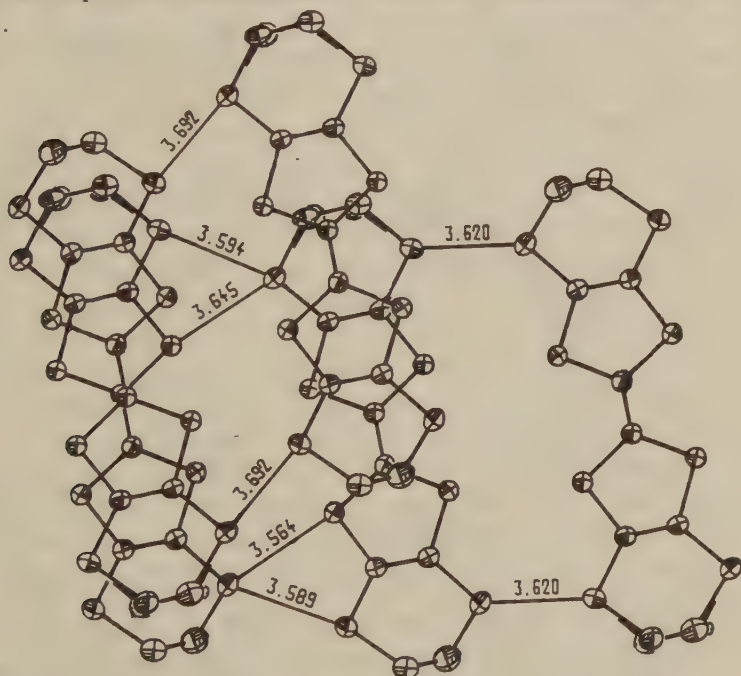


Abb. 9c: S...S - Zwischenstapelabstände $\leq 3,7$ Å im $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$. ($\Delta = \pm 0,003$ Å). 50% Ellipsoide.

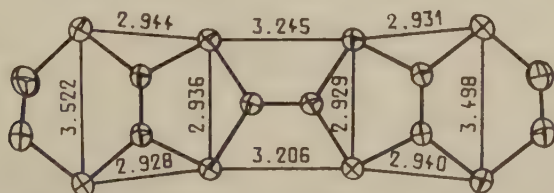


Abb. 10a: Inermolekulare S...S - Abstände im $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$. $\Delta = \pm 0,001 - \pm 0,004$ Å. 50% Ellipsoide.

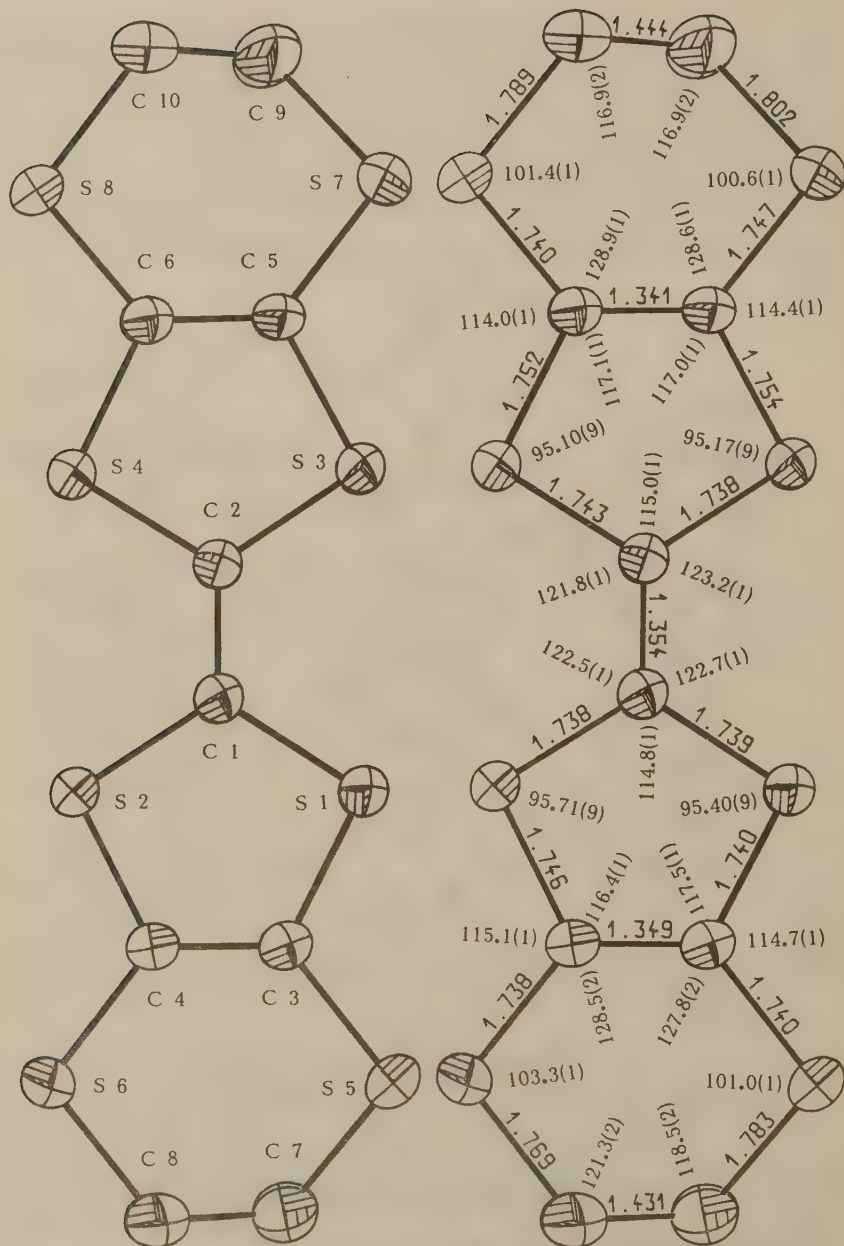


Abb. 10b: Inermolekulare C - C - und C - S - Bindungsabstände und Winkel im β -(ET)₂IBr₂. $\Delta = \pm 0,001 - \pm 0,004$ Å. 50% Ellipsoide.

3.1.4 Elektronische und magnetische Eigenschaften der β - Phasen.

Alle β - Phasen besitzen starke und zahlreiche S...S - Wechselwirkungen in verschiedenen Richtungen quer zur Stapel - bzw. quer zur langen ET - Molekülachse. Obwohl in den Stapeln der β - Phasen keine S...S - Abstände unter der Summe der van - der - Waals - Radien auftreten, besitzen die β - (ET)₂X - Verbindungen vergleichbare Bandbreiten ($\approx 0,5$ eV) in und quer zur Stapelrichtung (54). Man darf deshalb S...S - Abstände, die länger als die van - der - Waals - Entfernung sind, nicht einfach vergessen. Sehr wichtig ist auch der Winkel zu den Molekülebenen benachbarter, Seite - an - Seite angeordneter ETs (55). Ein Ergebnis der Inner - und Zwischenstapelkontakte ist, daß die elektronischen Eigenschaften dieser Materialien typisch für ein zweidimensionales Metall sind. Die β - Struktur hat das am meisten einheitliche 2D - ET - Netzwerk aller ET - Radikalkationen - Salze. Mit wenigen Ausnahmen (z.B. metallische Perylen - Radikalkationen - Salze (56)) enthalten organische Metalle mit nicht ideal eindimensionaler Bandstruktur immer Chalkogenatome in ihrem konjugierten π - System. Die Chalkogenatome sind entscheidend für das Auftreten zweidimensionaler Wechselwirkungen (57, 58). Das höchste besetzte Molekülorbital des ET ist ein π - Typ Orbital und die Stapel - bzw. Bandanordnungen der ETs repräsentieren π - bzw. σ - Wechselwirkungen (55). Jedes ET in den β - (ET)₂X Verbindungen hat die formale Ladung +0,5. Es befinden sich also drei Elektronen in den HOMO's der zwei ET Moleküle in der Einheitszelle. Die Zwischen - und Innerstapelwechselwirkungen der ET - Moleküle führen zu zwei getrennten Bändern durch bindende und antibindende HOMO - Kombinationen der zwei ETs in jeder Elementarzelle. Die Valenzbandstruktur besteht daher aus einem gefüllten, energetisch niedrigerem und einem halbgefüllten, höheren Band (54).

Messungen des Meissner Effekts und der diamagnetischen Abschirmung. Beim Vergleich von Sprungtemperaturen sind die jeweiligen T_C - Definitionen zu beachten. In dieser Arbeit ist T_C durch die lineare Extrapolation der Tangente des Suszeptibilitätsprungs auf den Kurvenverlauf der Suszeptibilität im normalleitenden Bereich definiert. Angaben über den "Beginn" der Supraleitung ("onset temperature"), wie sie von manchen amerikanischen Autoren benutzt werden, liegen natürlich immer höher. Der Beginn des supraleitenden Übergangs wird durch die Temperatur festgelegt, bei welcher der Widerstand durch das Anlegen eines magnetischen Feldes eine klare Abweichung von den Werten bei Normalleitung erfährt (43). Russische und japanische Autoren bevorzugen die Mitte des Widerstandsprungs als T_C - Definition. Der supraleitende Zustand ist bei organischen Supraleitern nicht immer eine Volumeneigenschaft. Im (TMTSF)₂FSO₃ sind z.B. weniger als 2% des Kristallvolumens supraleitend (23). Leitfähigkeitsmessungen besagen wegen möglicher filamentärer

Supraleitung oder wegen Oberflächeneffekten nichts über den supraleitenden Volumenanteil einer Substanz. Abschirm- und Meissner-Magnetisierung im Gleichfeld wurden als Funktion der Temperatur und des Drucks an $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$, $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ und $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ am Walther Meissner Institut gemessen (29, 30). Die Bestimmung des supraleitenden Volumenanteils geschah in einem magnetischen Feld senkrecht zur ab-Ebene der Elementarzelle, denn für diese Orientierung wurden die größten Meissner Effekte beobachtet. Die Apparatur zur Messung des Meissner Effekts bestand aus einem d.c. SQUID-Magnetometer in einem He-Kryostaten. Die Temperatur der Proben konnte von 1,2 K bis 30 K variiert werden. Die Messungen erfolgten in konstanten magnetischen Feldern. Das diamagnetische Abschirmsignal, normalerweise durch Anschalten eines Feldes gewonnen, konnte auch folgendermaßen erhalten werden: Die Probe wurde aus dem Feld gezogen, erwärmt, im He-Gasstrom erneut abgekühlt und in das Feld zurückgeschoben. Messungen unter Druck erfolgten in einer kleinen Eisbombe (Abb. 11).

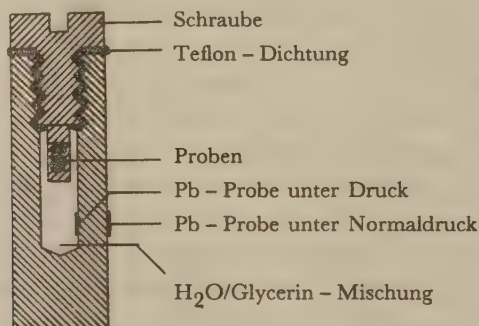


Abb. 11: BeCu - Eisbombe für Messungen unter Druck

Sie bestand aus einem BeCu-Zylinder (5 mm $\varnothing$, Länge 15 mm) mit einem 2 mm Bohrloch für die Probe. Die 3 mm lange Schraube war unten mit einer Probenhalterung versehen, die eine Orientierung der Probe mit ihrer c^* -Achse parallel oder senkrecht zum magnetischen Feld erlaubte. Mit Wasser als Druckmedium erzeugte die Zelle einen Druck von etwa 2 kbar bei 4,2 K. Niedrigere Drücke konnten durch entsprechende Mischungen mit Glycerin erreicht werden. Der tatsächliche Druck wurde durch Beobachtung der T_c -Verschiebung von Blei beobachtet. Für die Tief- T_c -Phase des $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ fand man $T_c = 1,18$ K ($p = 0$ kbar). Bei 1 kbar stieg T_c auf 6,5 K (Hoch- T_c -Phase). In beiden Fällen war die Abschirmung in niedrigeren Feldern fast vollständig. Für H parallel zu c^* erhielt man einen 25%igen Meissner Effekt. Abb. 12 zeigt die für $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ und $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ typischen Kurven der diamagnetischen Abschirm- und Meissner-Suszeptibilitäten.

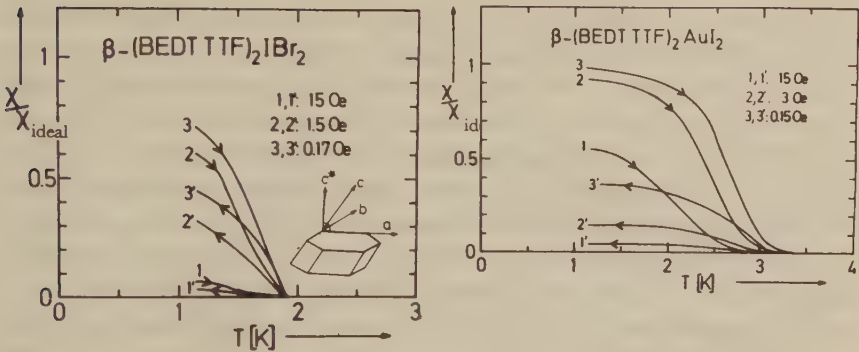


Abb. 12: Diamagnetische Abschirm- und Meissner-Suszeptibilitäten (Kurven 1,2,3 bzw. 1',2',3') von $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ und $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ als Funktion der Temperatur und des magnetischen Feldes (29, 30).

Proben von verschiedenen Ansätzen des $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ (V 19/22) und des $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ (V 10 und in Garching analog synthetisierte Ansätze) ergaben reproduzierbare Ergebnisse. Die diamagnetischen Suszeptibilitäten sind als Teile eines kompletten χ -Signals von einer Zinn-Probe ähnlicher Größe und Gestalt aufgetragen (χ_{ideal}). Sogar für kleine Felder sind die Suszeptibilitäten stark feldabhängig. Die Anisotropie der Suszeptibilitäten wurde für $H_{\parallel c^*}$ und $H_{\perp c^*}$ untersucht (Tabelle 1).

Tabelle 1 : Anisotropie der Verhältnisse von Meissner- zu Abschirmsuszeptibilitäten in $\beta-(\text{ET})_2\text{X}$ -Salzen (30).

Anion X:	I_3	I_3	IBr_2	AuI_2
Druck (kbar):	1,1	0	0	0
$\chi_M/\chi_s \parallel c^*$	0,51	0,28	0,54	0,24
$\chi_M/\chi_s \perp c^*$	0,11	0,06	0,32	0,145

Für $H_{\parallel c^*}$ wurden Meissner Effekte von 36% für $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ und 45% für $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ beobachtet. Abgesehen von sehr speziellen mikroskopischen Verteilungen von normal- und supraleitenden Bereichen im Kristall (29) bedeutet dies, daß mindestens diese Volumenprozent supraleitend sein müssen. Aber der Übergang ist selbst im kleinsten Feld breit - besonders für $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ - und weist auf eine breite T_c -Verteilung hin. Druckerhöhung auf die Hoch- T_c -Phase des $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ und auf $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ bzw. $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ führte zu einem relativ starken Abfall der Sprungtemperatur. Der Abfall dT_c/dp scheint für die Verbindungen mit höherer

Sprungtemperatur zuzunehmen (Abb. 13). Die Breite des diamagnetischen Übergangs ist ein Maß für die T_c -Inhomogenität, wenn die London-Eindringtiefe viel kleiner als die Probengröße ist. Für das entlang der c-Achse des Kristalls orientierte magnetische Feld kann man dies annehmen. Für die gemessenen β -(ET) $_2$ I $_3$ -, β -(ET) $_2$ AuI $_2$ - und β -(ET) $_2$ IBr $_2$ -Kristalle wurde so eine typische T_c -Inhomogenität von etwa 1 K abgeleitet. Das stimmt mit Messungen der spezifischen Wärme in β -(ET) $_2$ AuI $_2$ überein (59). Die besonders für $H_{\parallel c}$ relativ großen Verhältnisse von Meissner- zu Abschirmsuszeptibilitäten belegen den Volumencharakter der Supraleitung in den drei Verbindungen. Die beobachteten Feldabhängigkeiten der Abschirmsuszeptibilitäten in Feldern ≥ 1 Oe zeigen, daß alle supraleitenden Zustände den Typ(II)-Supraleitern zugeordnet werden können. Der reduzierte Meissner Effekt für $H_{\perp c}$ kann durch eine stärkere Haftung ("pinning") der Flußwirbel zwischen den Schichten von ET-Kationenstapeln erklärt werden. Die ungewöhnlich große T_c -Abnahme unter Druck beruht teilweise auf der relativen Weichheit der Kristalle. Ihr Ursprung ist höchstwahrscheinlich in der Sensitivität der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die Zwischen- und Innerstapel-Überlappungen der π -Wellenfunktion zu suchen. Die T_c -Abnahme kann von einer erweiterten Zweidimensionalität des supraleitenden Zustands unter Druck herrühren. Zur Klärung dieser Fragen können Messungen unter uniaxialem Druck beitragen.

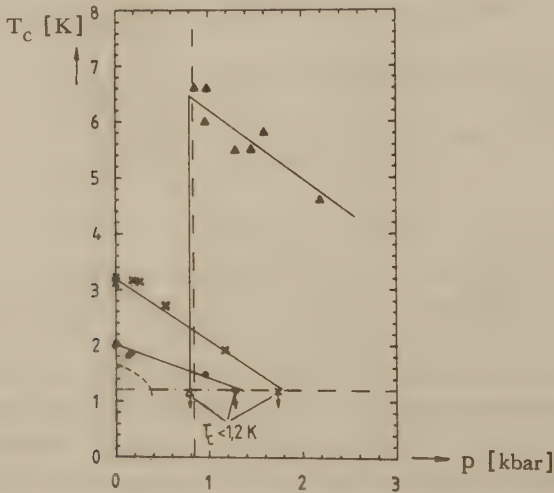


Abb. 13: Temperatur - Druck Phasendiagramm der β -(ET) $_2$ X-Supraleiter
(X = I $_3$: Striche (Tief - T_c), Dreiecke (Hoch - T_c); IBr $_2$: Punkte; AuI $_2$: Kreuze).

Kritische Magnetfelder und Ginzburg - Landau Kohärenzlängen. Die aus Widerstandsmessungen bestimmten kritischen Magnetfelder im $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ und $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ zeigen eine große Anisotropie. Im $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ sind sie bei 1,5 K in Richtungen parallel zur ab - Ebene, d.h. in der 2D - ET - Schicht fast gleich (11 - 12 kOe), aber etwa 24 - 25 mal größer als in der dazu senkrechten Richtung (0,45 - 0,5 kOe) mit der Abfolge von ET - und Anionenschichten im Kristall (60). Für b' und c^* senkrecht zur kristallographischen a - Achse beträgt das aus den kritischen Magnetfeldern berechnete und auf $T = 0$ K extrapolierte Verhältnis der Ginzburg - Landau Kohärenzlängen: $\xi_a : \xi_{b'} : \xi_{c^*} = 25 : 24 : 1$. Die maximalen Absolutwerte betragen $\xi_a(0) = 515 \text{ \AA}$, $\xi_{b'}(0) = 494 \text{ \AA}$ und $\xi_{c^*}(0) = 20,7 \text{ \AA}$ (60). Im $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ fand man bei $T = 0,115$ K folgende Werte für die unteren kritischen Felder: $H_{c1}(a) = 0,05(1)$ Oe; $H_{c1}(b') = 0,09(1)$ Oe und $H_{c1}(c^*) = 0,36(3)$ Oe (61). Das Verhältnis der Ginzburg - Landau Kohärenzlängen beträgt: $\xi_a : \xi_{b'} : \xi_{c^*} = 21:20:1$ (62). $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ ist also weniger anisotrop als $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$. Beide Verbindungen sind quasi - zweidimensionale Supraleiter. Im $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ wurde auch eine lineare Abhängigkeit des kritischen magnetischen Feldes H_{c2} von der Temperatur beobachtet (63). Bei 1,5 K beträgt $H_{c2}(lc^*) \approx 39,1$ kOe und $H_{c2}(llc^*) \approx 6,66$ kOe mit einem Verhältnis $H_{c2}(lc^*) / H_{c2}(llc^*) \approx 5,9$ (63). Die lineare Extrapolation auf $T = 0$ K ergab ein maximales $H_{c2}(lc^*)$ von 61,5 kOe. Eine Anisotropie in der ab' - Ebene ($H_{c2}(lc^*)$) war nicht meßbar. Die auf $T = 0$ K extrapolierten Ginzburg - Landau Kohärenzlängen wurden nach (63) auf $\xi_{ab'}(0) = 177 \text{ \AA}$ und $\xi_{c^*}(0) = 30 \text{ \AA}$ bzw. nach (48) auf $\xi_{ab'}(0) = 249 \text{ \AA}$ und $\xi_{c^*}(0) = 19,2 \text{ \AA}$ berechnet. Das Verhältnis von 12 - 6:1 für die Kohärenzlängen parallel und senkrecht zur ab - Ebene liegt um einen Faktor 2 - 4 unter den Anisotropieverhältnissen von $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ und $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$.

Hoch - und Tief - T_c - Phase des $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$. Die Zustandsdichte am Fermi - Niveau $n(e_f)$ nimmt in den $\beta - (\text{ET})_2\text{X}$ Phasen ($X = \text{IBr}_2, \text{AuI}_2, \text{I}_3$) mit steigendem Elementarzellvolumen leicht zu (42 c). Die Elementarzelle der Hochdruckphase des $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ ist bei Temperaturen unter 20 K kleiner als die der Normaldruckphase. Sie kommt dem Elementarzellvolumen des $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ ($810,4(5) \text{ \AA}^3$; $T = 20$ K) nahe (42 c). Die $\beta - (\text{ET})_2\text{X}$ - Phasen ($X = \text{IBr}_2, \text{AuI}_2, \text{I}_3$ (0,8 kbar); $T_c \approx 2$ K, 4 K, 6,5 K) besitzen ein T_c - Verhältnis von etwa 1 : 2 : 3,3. Im $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ steigt das T_c beim Übergang von der Normaldruck - zur Hochdruckphase auf das 5,3 - fache an. Die großen T_c - Unterschiede können durch die Zunahme der Besetzungsdichte nach $T_c \propto \exp[-1 / n(e_f)]$ (11) nicht hinreichend erklärt werden (42 c). Sie sind höchstwahrscheinlich mit den verschiedenen Konformationen der Ethylengruppen korreliert. $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ und $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ zeigen eine ekliptische Konformation ihrer ETs, d. h. beide Ethylengruppen eines ET - Moleküls ragen über bzw. unter die molekulare ET - Ebene (Abb. 9a). Im $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ findet man bei

Raumtemperatur ET-Moleküle mit ekliptischer und gestaffelter Konformation in etwa gleichem Verhältnis (Abb. 9a). Die Hochdruckphase des $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ weist dagegen bei einem Druck über 0,5 kbar nur die gestaffelte Konformation der ETs auf (42 c). Je eine Ethylengruppe eines ETs befindet sich über bzw. unter der molekularen Ebene. Diese gestaffelte Konformation soll die Struktur des $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ weicher als die Normaldruckstruktur des $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ machen. Für die Hoch- T_c -Phase des $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ wurde eine größere Elektron-Phonon Kopplungskonstante ($\lambda = 0,62$) berechnet, die zu einer höheren Sprungtemperatur im Vergleich zum $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ ($\lambda = 0,52$) führt (42 c).

3.1.5 Halbleiter mit twist - Struktur: $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und $t-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$

Synthese. Bei der anodischen Oxidation von ET in Anwesenheit von $\text{Et}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$ in THF kristallisierten gemeinsam Einkristalle folgender neuer Phasen: sechseckige, schwarze Plättchen von monoklinem $\eta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und sargähnliche, schwarze Stäbchen von monoklinem $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ (V 27). In TCE erhielt man nur sehr wenige brauchbare Kristalle von $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$. Aus einem THF/TCE - Gemisch (V 29) oder aus PhCl (V 30) konnten keine Einkristalle gewonnen werden. Elektrokristallisation mit ET und $\text{nBu}_4\text{NAuBr}_2$ in TCE ergab viele bis zu 6 mm lange, dünne, schwarze Blättchen an der Anode und einen braunen Kristallniederschlag (V 31,32). Die Elementaranalyse der Anodenkristalle paßte sehr gut auf $(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$. Der Niederschlag besteht nach der C - und S - Analyse eher aus $(\text{ET})_2\text{AuBr}_4$. Die Elementarzellen von vier Anodeneinkristallen entsprachen dreimal $t-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ und einmal $\xi-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$. Die Elementarzelle eines Blättchens aus dem Niederschlag ergab eine t -Phase. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um ein von der Anode herabgefallenes Blättchen handelte. Die optische Trennung der aus TCE gewonnenen t - und ξ -Phasen war nicht möglich. In THF wuchs an Gold - und Platinanoden meist nur die t -Phase (V 33 - 36), die leicht identifiziert werden konnte, wenn sie in Form von "Särgen" kristallisierte. Daneben traten noch sechseckige Plättchen ($1,3 \times 1,08 \times 0,18 \text{ mm}^3$) und Stäbchen auf. Letztere wurden durch ihre Elementarzellen als $\xi-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ charakterisiert (V 33). Das Dibromauratanion wird nicht so leicht anodisch oxidiert. Die Stromausbeuten lagen mit 76 - 79% wesentlich höher als bei den Elektrokristallisationen mit AuI_2^- . Bei niedriger Zellenspannung (0,41 V) ließ die Qualität der Kristalle sichtbar nach (V 36). Dies könnte wie bei den Elektrokristallisationen mit Interhalogenidanionen auf eine Kristallbildung über eine Leitsalzoxidation statt oder neben einer direkten elektrochemischen Oxidation des ETs hinweisen. Das durch anodische Oxidation nach $2 \text{AuBr}_2^- \rightarrow 2\text{AuBr} + \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$ entstehende Brom oder das nach $\text{Br}_2 + \text{AuBr}_2^- \rightarrow \text{AuBr}_4^-$ entstehende Gold(III)anion (vgl. V 63) würde dann den Donor oxidieren. Nur von einwandfrei gewachsenen Einkristallen (V 33) konnte eine gute Elementaranalyse erhalten werden. Die abweichende Analyse von verwachsenen Kristallen (V 34) kann ihre Ursache in einer Verunreinigung der Kristalle durch Leitsalzzersetzung haben. Dieser Schluß ist jedoch nicht zwingend, weil auch Meßfehler der Firma Pascher vorliegen können: Mit 7,8 mg mußten 5 Elemente mit 4 getrennten Analysen bestimmt werden. Allerdings zeigt die C -, H - und S - Analyse von V 33, daß auch mit sehr kleinen Mengen (3,3 mg) vor allem gute C -, H - und S - Werte (Au und Br mit 1% Fehler) zu erzielen sind.

Struktur und elektronische Eigenschaften. In den neuen twist-Phasen stapeln sich dimere $(\text{ET})_2^+$ -Einheiten in Richtung der a-Achse. Diese Dimerisierung stellt schon eine Peierls-Verzerrung bei RT dar. Die fast parallelen ETs dieser dimeren Einheiten besitzen kurze S...S-Abstände von ca. $3,6 \text{ \AA}$ und sind mit 32° um die ET-Flächennormale gegeneinander verdreht. Die wenigen bisher bekannten twist-Strukturen $(\text{ET})_2\text{ClO}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (64), δ -($\text{ET})_2\text{I}_3$ (37) und $(\text{ET})\text{PF}_6$ (55) weisen nur die Verdrehung der ET-Moleküle in der Stapelrichtung auf. Im t -($\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und t -($\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ sind die ETs ähnlich wie im " β -($\text{ET})_2\text{PF}_6$ " (65) zusätzlich etwa längs der langen ET-Achse gegeneinander verschoben. Kurze S...S-Abstände zwischen den Stapeln (ca. $3,5 \text{ \AA}$) der in Richtung der b-Achse parallel und koplanar Seite-an-Seite liegenden ET-Moleküle führen zu einer ET-Doppelbandstruktur.

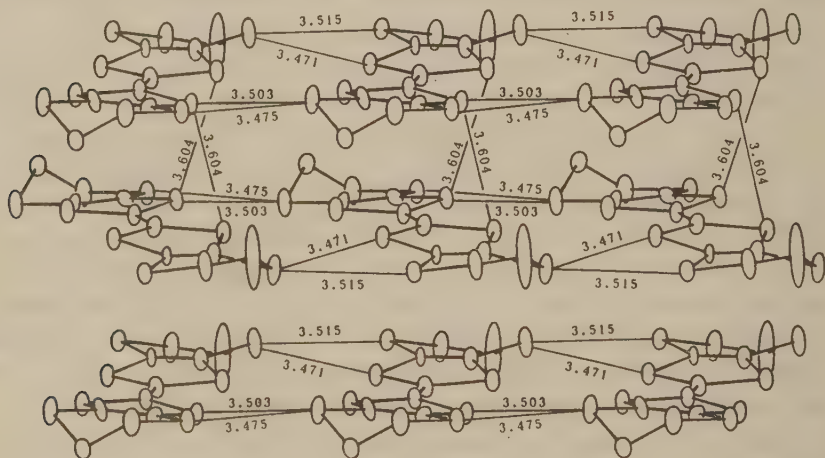


Abb. 14: Quasi-eindimensionale Doppelbandanordnung im t -($\text{ET})_2\text{AuBr}_2$. Sicht in Richtung der c-Achse. S...S-Abstände $\leq 3,7 \text{ \AA}$ ($\Delta = \pm 0,002 - \pm 0,003 \text{ \AA}$). 20% Ellipsoide.

Das Überlappingsintegral der Zustandsfunktionen von S-Atomen benachbarter ET-Moleküle ist viel größer, wenn die ETs in einer σ - statt in einer π -Konfiguration angeordnet sind. Die Überlappung in Stapelrichtung (σ -Konfiguration) sollte daher trotz der aus der Molekülebene ragenden Ethylengruppen am größten sein. In Abb. 15 sind alle Innerstapel-Abstände zwischen S-Atomen $\leq 3,80 \text{ \AA}$ eingetragen. Die starke Annäherung der ETs in der dimeren Einheit wird durch die gegenseitige Verdrehung ermöglicht. Die nicht geordnete Ethylengruppe ist an ihren großen thermischen Ellipsoiden erkennbar. Die geringste Überlappung sollte in der Seite-an-Seite-Anordnung (π -Konfiguration) der ET-Moleküle auftreten.

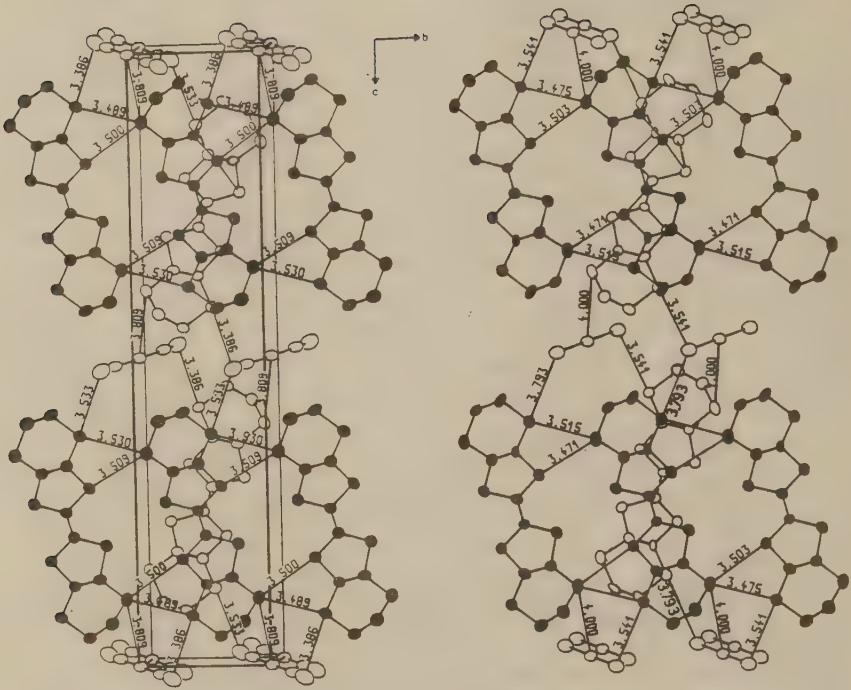


Abb. 16: Struktur von $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ (links) und $t-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ (rechts); Sicht senkrecht zur ET-Molekülebene ($\text{S}\dots\text{S} \leq 3,7 \text{ \AA}$ und $\text{Au}/\text{N}/\text{Br}\dots\text{S} \leq 4,0 \text{ \AA}$; $\Delta = \pm 0,002 - \pm 0,003 \text{ \AA}$). 20% Ellipsoide. Die schwarz gezeichneten Moleküle bilden das obere Band; von dem unteren sind nur die ETs in der Elementarzelle gezeichnet (weiß).

Der Ersatz von IBr_2^- in $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ durch das nur $0,1 \text{ \AA}$ kürzere $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ führt nicht zu einem supraleitenden triklinen " $\beta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ " mit kleinerer T_c . Neben der Anionenlänge könnte deshalb bei $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ und AuBr_2^- auch deren geringere Pearson-Weichheit oder verschiedene Kation-Anion-Wechselwirkungen für die Ausbildung von drei neuen Strukturtypen (ξ , η , t) entscheidend sein. Dafür sprechen folgende Beobachtungen: Das $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ unterscheidet sich von den Interhalogenid- oder dem AuI_2^- -Anion nicht nur durch seine wesentlich größere Pearson-Härte sondern auch durch das Fehlen besetzbarer d-Orbitale seiner Liganden. Diese besitzen nur die kleinen und entlang der Anionachse gerichteten sp-Hybridorbitale. Die Struktur weist keine kurzen $\text{S}\dots\text{N}$ -Abstände unter der Summe der van-der-Waals-Radien ($3,35 \text{ \AA}$) auf. Die $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -Ionen in der Zelle sind auch nicht in Richtung von S-Atomen der ETs ausgerichtet. Selbst bei kurzen $\text{S}\dots\text{N}$ -Abständen käme es zu keiner nennenswerten Überlappung von

S-Orbitalen der ETs mit dem harten, gerichteten sp-Orbital des Cyanids. Im Gegensatz zu den β -(ET)₂X-Verbindungen (X = I₂Br, AuI₂, IBr₂) ist eine der Ethylengruppen in den twist-Phasen nicht geordnet, erkennbar an den sehr großen thermischen Ellipsoiden in Stapelrichtung. Jedes ET im t-(ET)₂Au(CN)₂ hat einen kurzen S...Au-Abstand, der mit 3,809(2) Å wesentlich kürzer als im β -(ET)₂AuI₂ (> 4,1 Å; S...Au-van-der-Waals-Abstand: 4,0 Å) ist. Im t-(ET)₂AuBr₂ findet man keine kurzen Br...Br-Abstände ($\leq$ 3,9 Å), aber pro ET-Molekül einen 4,000(2) Å langen S...Au-Abstand und zwei S...Br-Abstände (3,541(4) Å und 3,793(4) Å), die kürzer als der van-der-Waals-Abstand (3,8 Å) sind. Im β -(ET)₂IBr₂ liegen die kürzesten S...Au/Br-Abstände knapp über den van-der-Waals-Abständen. Das Zellvolumen der twist-Phasen ist - anders als bei den β -Phasen - keine Funktion der Anionenlänge. t-(ET)₂AuBr₂ hat ein um 17 Å³ bzw. 1% größeres Zellvolumen als t-(ET)₂Au(CN)₂, obwohl das Anion AuBr₂⁻ ca. 5% kürzer ist als Au(CN)₂⁻.

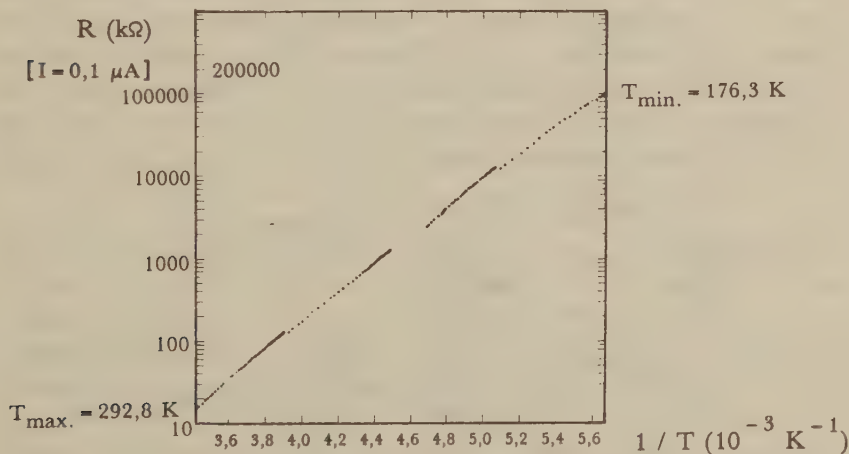


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im t-(ET)₂Au(CN)₂ längs der Stäbchenachse. $\sigma_{\text{RT}} = 0,005 - 0,006 \text{ S/cm}$; Energielücke = 0,16 eV.

Diese Verbindungen mit twist-Struktur wurden unabhängig auch von M.A. Beno et. al. (66) synthetisiert. Sie wurden jedoch als α' -(ET)₂X (X = Ag(CN)₂, Au(CN)₂, AuBr₂) bezeichnet, weil sie ein ähnliches Elementarzellenvolumen ($\sim 1600 \text{ Å}^3$) wie die α -(ET)₂X-Salze (X = I₃, IBr₂) und ebenfalls vier ET-Moleküle in der Elementarzelle besitzen. Die Struktur dieser neuen Klasse von ET-Radikalkation-Salzen hat jedoch keine Ähnlichkeit zu den α -Phasen. Deshalb wurde in dieser Arbeit eine andere Klassifizierung (t für twist) gewählt (31).

3.1.6 Eine neue Strukturklasse organischer Metalle: $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$

Synthese. Die durch Elektrokristallisation aus TCE und THF gewonnenen Stäbchen von $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ wuchsen neben den sich bevorzugt bildenden $t - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ - Kristallen (siehe V 32 - 34 und Synthese der twist - Phasen in 3.1.5).

Struktur. Der Ersatz der linearen Anionen AuI_2^- (Länge 9,4 Å) und IBr_2^- (Länge 9,3 Å) in den $\beta - (\text{ET})_2\text{X}$ - Salzen durch das ca. 7% kürzere Anion AuBr_2^- (8,7 Å) führt nicht zu einer neuen β - Phase, sondern zu zwei ET - Salzen gleicher Stöchiometrie, aber grundsätzlich verschiedener Strukturen: einer ξ - Phase, die mit den supraleitenden β - Phasen eng verwandt ist, und einer t - Phase mit gegenseitiger Verdrehung der ET - Moleküle (siehe 3.1.5). Die Struktur von $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ läßt sich am besten anhand der von $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ beschreiben. Beide sind triklin; im $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ ist die a - Achse ca. 0,7 Å kürzer und damit die kürzeste aller triklinen ET - Radikalkationen - Salze. Die Länge der b - Achse verändert sich so gut wie nicht. Die c - Achse ist 1,2 Å länger und nicht kürzer, wie man es in Analogie zu den β - Phasen für ein kleineres Anion zwischen den ET - Schichten erwartet. Die ET - Kationen von $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ bilden im Kristall Stapel in Richtung der b - Achse mit schwacher Paarbildung (Abb. 18).

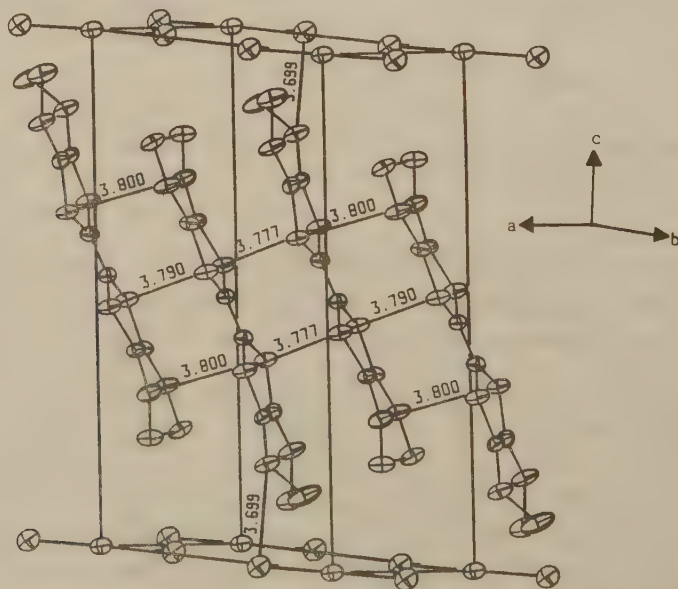


Abb. 18: Stapelung der ET - Moleküle im $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ mit Elementarzelle und $\text{S} \dots \text{S} - \leq 3,8 \text{ Å}$ bzw. $\text{S} \dots \text{Br} - \text{Abständen} \leq 4,0 \text{ Å}$; 50% Ellipsoide.

Die kürzesten S...S-Abstände im Stapel ($\leq 3,8$ Å: $3,800(4)$ Å, $3,790(4)$ Å und $3,777(3)$ Å) sind wie im β -(ET) $_2$ IBr $_2$ größer als der S...S-van-der-Waals-Abstand (3,7 Å). Die Art der Überlappung der ET-Moleküle im Stapel unterscheidet sich wesentlich von den β -Phasen: Im ξ -(ET) $_2$ AuBr $_2$ sind die parallel aufeinander gepackten ETs longitudinal und transversal gegeneinander verschoben. Abb. 19 zeigt längs der Normalen auf die ETs wie die ET-Moleküle eines Stapels sich im wesentlichen nur noch am Rand überlappen.

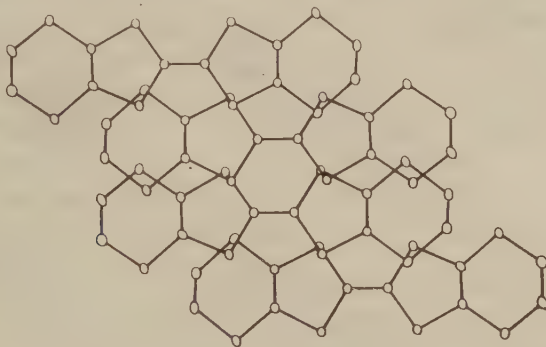


Abb. 19: Rand - über - Rand - Stapelung der ETs im ξ -(ET) $_2$ AuBr $_2$. Blick senkrecht auf die ET-Ebenen (20% - Ellipsoide).

Die kurzen S...S-Abstände zwischen den Stapeln führen zu ET-Schichten und verleihen der Verbindung eine Zweidimensionalität. Ebenen von AuBr $_2^-$ -Ionen verbinden die ET-Schichten. Einen Einblick etwa längs der c-Achse in das zweidimensionale Netzwerk mit S...S-Abständen kleiner als 3,7 Å gibt Abb. 20: Zwischen den stufenartig angeordneten ETs gibt es immer nur zwei kurze S...S-Abstände ($3,629(4)$ und $3,695(3)$ Å); in β -Strukturen, z.B. in β -(ET) $_2$ IBr $_2$, gibt es dagegen mindestens eine alternierende Abfolge von zwei und vier kurzen S...S-Abständen (Durchschnittswert: $3,587(4)$ Å). Der entscheidende Unterschied zu den β -Strukturen sind die vier sehr kurzen S...S-Abstände zwischen den Stapeln ($3,349(4)$ - $3,482(4)$ Å) in dem so gut wie ebenen ET-Band. Dieser Verkürzung der S...S-Abstände entspricht die unerwartet große Längenabnahme der a-Achse. Die Donorschicht der ξ -Struktur besitzt drei Wechselwirkungsrichtungen (Abb. 20):

$\varphi = 3/6^\circ$ (Band), $\varphi = 36^\circ$ (Stufe) und $\varphi = 60/63^\circ$ (Stapel) (74). Die S...S-Wechselwirkungsrichtungen im ξ -Stapel weichen mit $\varphi = 60^\circ$ stark von denen der β -Strukturen mit $\varphi = 84 - 89^\circ$ (54) ab.

Auch die Kation - Anion - Wechselwirkungen im ξ -(ET) $_2$ AuBr $_2$ unterscheiden sich von den β - oder t-Phasen. Im ξ -(ET) $_2$ AuBr $_2$ tritt pro ET-Molekül nur ein

S...Br - Abstand auf, der mit 3,699(5) Å kürzer als der van - der - Waals - S...Br - Abstand von 3,8 Å ist.

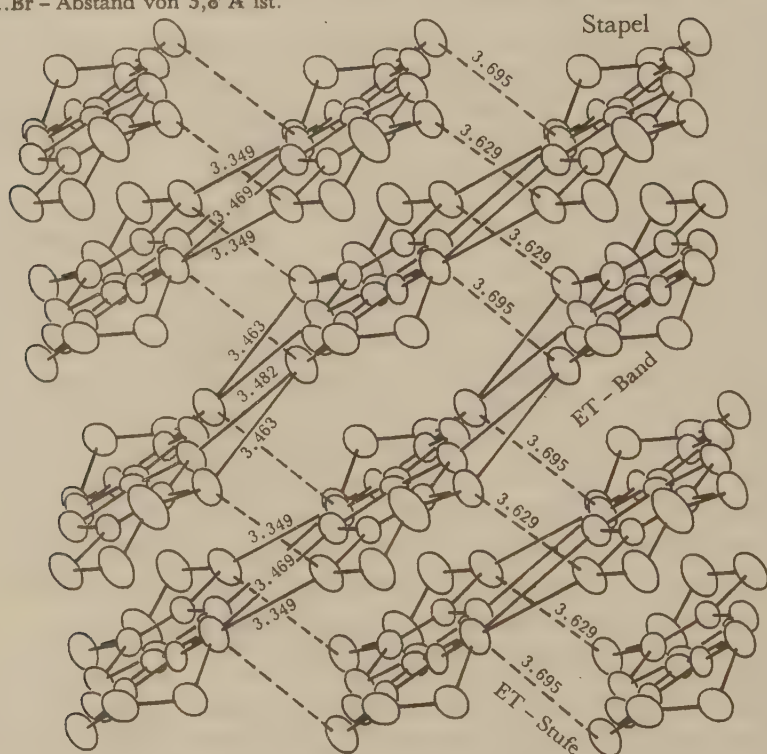
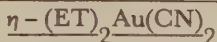


Abb. 20: Zweidimensionales Schwefel - Netzwerk im $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ mit S...S - Abständen $\leq 3,7$ Å. Sicht etwa in Richtung der langen molekularen ET - Achse (50% - Ellipsoide).

Elektrische Eigenschaften. $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ bleibt bis 0,5 K metallisch. Die T_c - Messungen ergaben unter Normaldruck keine Spur von Supraleitung bis 1,2 K. Experimente unter Druck wurden noch nicht durchgeführt. Im $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ und $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ sind die kurzen S...S - Abstände zwischen den ET - Stapeln stets größer als 3,56 Å, die Abstandsunterschiede jedoch geringer. Daß $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ nicht supraleitend wird, ist auf die teilweise Bandanordnung der ETs zurückzuführen. Dies und die Schwächung der anderen S...S - Abstände zwischen den stufenartig verbleibenden, Seite - an - Seite liegenden ETs vermindert die Zweidimensionalität des für die elektrische Leitung wichtigen S...S - Netzwerks.

3.1.7 Prototyp organischer Metalle mit einer 4A-Stapelachse:



Synthese. Die an zwei Enden verjüngten, sechseckigen, schwarzen Plättchen von $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ wurden neben der twist-Phase durch Elektrokristallisation in THF gewonnen (V 27). Versuche in anderen Lösungsmitteln (TCE, PhCl) ergaben keine Einkristalle (V 28 – 30).

Struktur. Die neue η -Struktur in der Reihe der $(\text{ET})_2\text{X}$ -Strukturen kombiniert Strukturmerkmale der organischen Metalle $\alpha - (\text{ET})_2\text{I}_3$ und $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ mit abwechselnder Anordnung in der c-Richtung der Elementarzelle. Wie in den $\beta - (\text{ET})_2\text{X}$ -Phasen und in $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ sind die ET-Moleküle parallel übereinander gestapelt. In der fast vierfach größeren Elementarzelle des $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ liegen die ET-Moleküle allerdings auf vier verschiedenen Höhen in Bezug auf die b-Stapelachse.

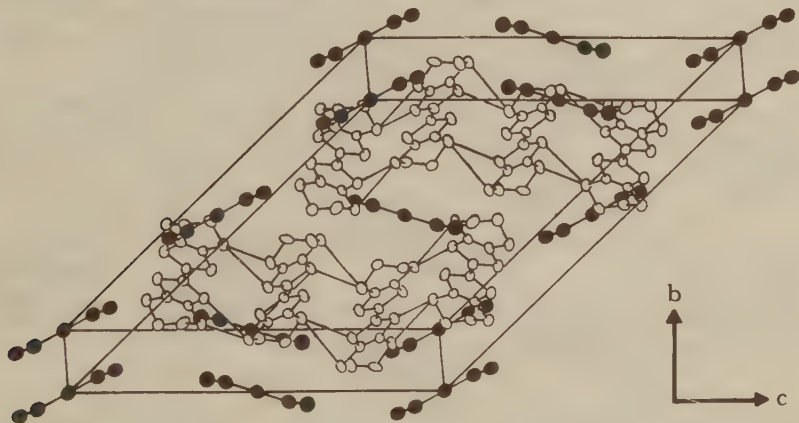


Abb. 21: Sicht schräg auf die Elementarzelle von $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$. Anionen-schichten verbinden die gewellten ET-Schichten ($\text{S} \dots \text{S}$ -Abstände $\leq 3,7 \text{ \AA}$). 50% Ellipsoide.

Diese mit $4,254 \text{ \AA}$ kürzeste Achse aller ET-Verbindungen führt als Stapelachse mit jeweils nur einem ET in dieser Richtung der Elementarzelle zu keiner paarigen ET-Abfolge in den Stapeln. In den β -Phasen und abgeschwächt auch in $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ findet man schwach dimerisierte $(\text{ET})_2^+$ -Einheiten im Stapel mit $\text{S} \dots \text{S}$ -Abständen von $3,7 - 3,8 \text{ \AA}$. $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ besitzt keine Dimerisierung und der kürzeste $\text{S} \dots \text{S}$ -Innerstapelabstand beträgt $3,910(4) \text{ \AA}$. In $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ existieren Ebenen von zueinander parallel ausgerichteten ET-Molekülen. Diese

Bandstruktur ist im $\eta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ in Form von ET-Doppelstapeln mit fast parallelen, Seite-an-Seite liegenden ETs erhalten geblieben (Abb. 22: Stapel AB bzw. CD). Die ET-Moleküle dieser Stapel bilden etwa in der $(-b+c)$ - bzw. $(b+c)$ -Diagonalen ein "Band" aus zwei ETs mit vier z. T. ähnlich verkürzten S...S-Abständen ($3,416(3) \text{ \AA}$ und $3,629(4) \text{ \AA}$) wie im $\xi-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$. Dies hat eine Schwächung der dazu quer verlaufenden S...S-Abstände zwischen den ETs dieser Doppelstapel zur Folge. Analog zum $\xi-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ findet man in dieser Stufenanordnung der ETs nur zwei mäßig kurze S...S-Abstände ($3,670(3) \text{ \AA}$). Die Doppelstapel mit fast parallelen ETs alternieren in Richtung der c -Achse wie die zueinander gekippten Einfachstapel der ET-Moleküle in den α -Strukturen. Die Verdrehung der Molekülebenen zwischen Stapel B und C bzw. D und A in Abb. 22 beträgt $53,2(4)^\circ$.

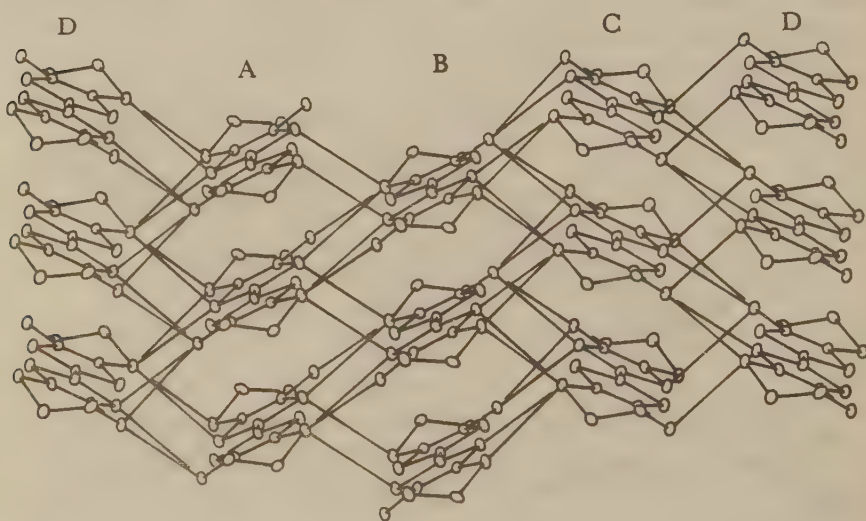
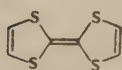


Abb. 22: Zweidimensionales S...S-Netzwerk im $\eta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$.
S...S-Abstände $\leq 3,7 \text{ \AA}$ sind gezeichnet (10% Ellipsoide).

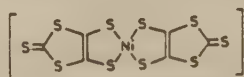
Eine Reihe von strukturellen Unterschieden läßt im Vergleich zu $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ auf andere Kation-Anion-Wechselwirkungen schließen: Alle Ethylengruppen sind geordnet. Keine der Ethylengruppen zeigt so große thermische Ellipsoide wie sie in den t -Phasen auftreten. Es existieren keine kurzen S...Au-Abstände, aber kurze S...N-Abstände mit $3,313(5) \text{ \AA}$ pro ET (N...S-van-der-Waals-Radiensumme: $3,35 \text{ \AA}$). Die Ausrichtung der $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -Ionen könnte hier zu nennenswerten $-\text{CH}_2\text{...N}$ -Wechselwirkungen mit den H-Atomen der Ethylengruppen führen (Abb. 23).

-OMe etc.) und mit verschiedenen die Struktur stabilisierenden Wechselwirkungen (H-Brücken) findet man diesen Strukturtyp (67). Nichtplanare Moleküle können nicht sehr effektiv im 4 Å-Abstand gepackt werden. Die Struktur des TTF-TCNQ mit planarem Donor und Akzeptor kann in einem allgemeineren Sinne auch als 4 Å-Stapelung von Bändern verstanden werden. Im TTF-TCNQ oder anderen organischen Metallen fallen aber nicht wie im η -(ET)₂Au(CN)₂ die molekularen Packungsachsen mit der kristallographischen 4 Å-Kurzachse zusammen. Heterocyklischer Schwefel besitzt eine bemerkenswerte Tendenz molekulare Schichten oder Bänder durch S...S-, S...Cl-, S...Br- oder S...N-Kontakte zu stabilisieren. Die drei ξ -Phasen und η -(ET)₂Au(CN)₂ sind dafür Beispiele. Solche Kontakte sind meist hochgerichtet. Ihre Bedeutung für das Design organischer Metalle ist von Chemikern bei weitem noch nicht ausgeschöpft worden. Welche Gewichtung den S...N- bzw. -CH₂...N-Wechselwirkungen im η -(ET)₂Au(CN)₂ zukommt, muß noch untersucht werden.

Strukturvergleich mit (TTF)[Ni(dmit)₂]₂. Eine französische Forschergruppe synthetisierte vor kurzem den ersten organischen Supraleiter mit TTF (68). Die Verbindung (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ {dmit = 1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolato} wird bei 1,62 K unter 7 kbar supraleitend. (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ und η -(ET)₂Au(CN)₂ haben nicht nur sehr ähnliche Zelldaten, sondern man findet auch verblüffende strukturelle Ähnlichkeiten. Beide Verbindungen sind monoklin (Raumgruppe C2/c; Z = 4).



TTF



[Ni(dmit)₂]₂⁻



ET

Zelldaten:	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)
(TTF)[Ni(dmit) ₂] ₂ :	46,22	3,732	22,86	119,3	3439
η -(ET) ₂ Au(CN) ₂ :	36,527	4,254	22,12	111,38	3199

Die anionischen Ni(dmit)₂-Komplexe liegen im (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ längs der c-Achse in parallelen Doppelstapeln Seite-an-Seite wie bei der η -Phase die kationischen ETs. Diese zweidimensionalen Schichten werden untereinander durch kurze S...S-Abstände verknüpft. Im (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ besitzen die Thioketongruppen der dmit's kurze S...S-Abstände zu den voneinander isolierten TTF's und im η -(ET)₂Au(CN)₂ sind die ETs über kurze S...N-Abstände ($\leq 3,35$ Å) mit den Au(CN)₂⁻-Ionen verbunden (Abb. 24).

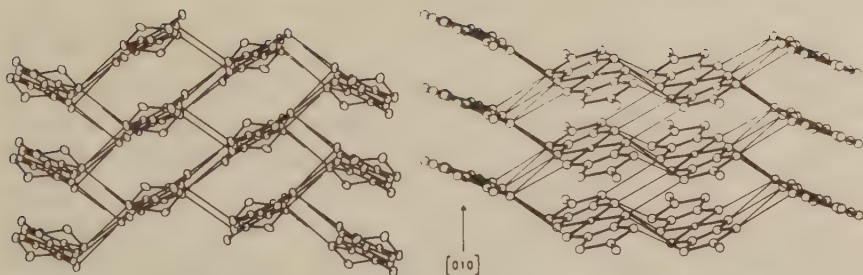


Abb. 24: Parallele Doppelstapel im $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und $(\text{TTF})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

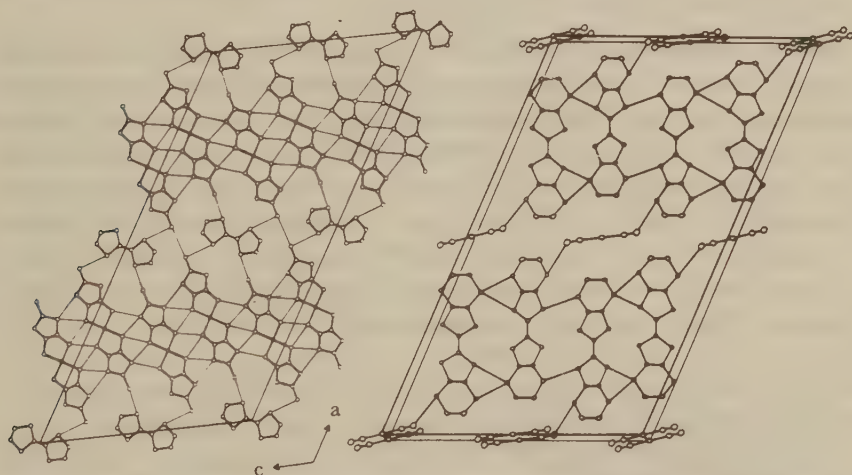


Abb. 25: Sicht auf die ac -Ebene der Elementarzellen von $(\text{TTF})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ und $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ mit $\text{S} \dots \text{S}$ -Zwischenstapelabständen $\leq 3,7 \text{ \AA}$ und $\text{N} \dots \text{S}$ -Abständen $\leq 3,35 \text{ \AA}$. 20% Ellipsoide.

3.2. Organische Donor - Cluster - Hybride

Design - Strategie. Die Kombination von organischen Donoren mit Clusteranionen könnte ein Weg sein, dreidimensionale Metalle und Supraleiter zu synthetisieren. Die Ziele dieser Design - Strategie lauten: 1) Die elektronischen Wechselwirkungen der Donoren über die Anionen hinweg zu erhöhen; 2) die für zweidimensionale ET - Anordnung strukturell notwendigen, aber elektrisch isolierenden Methyl - bzw. Ethylengruppen im TMTSF bzw. ET zu kompensieren und 3) die Anionen in organischen Radikalkationen - Salzen sollen nicht mehr im Prinzip nur störende, weil elektronisch isolierende Teilchen sein, sondern die dritte Leitungsdimension vermitteln oder darstellen. Zuerst mußte überprüft werden, ob sich überhaupt organische Metalle mit Clusteranionen synthetisieren ließen.

Warum Molybdäncluster? Eine Reihe von Modellverbindungen sollte dargestellt werden, die über die Notwendigkeiten der gezielten Synthese und Kombination geeigneter Donoren und Anionen mit maximaler 3D - Wechselwirkung Aufschluß geben konnte. Dafür boten sich die isolierten und chemisch relativ stabilen Molybdänclusterionen $(\text{Mo}_6\text{X}_8)\text{Y}_6^{2-}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) aus zwei Gründen an: Durch die strukturelle Ähnlichkeit des $(\text{Mo}_6\text{X}_8)^{4+}$ - Clusterkerns zu den für $n=4$ isoelektronischen Clustern der supraleitenden Chevrel - Phasen $\text{M}_x(\text{Mo}_6\text{X}_8)^{n-}$ ($n = 0-4$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; M = einwertiges Übergangsmetall) konnte der Einsatz von Chevrel - ähnlichen Clusteranionen simuliert werden.

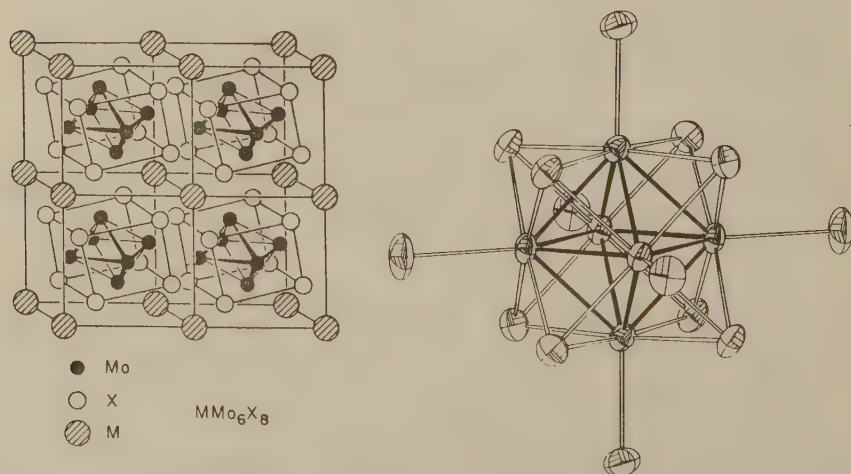


Abb. 26: Struktur der Chevrel - Phasen $\text{M}_x(\text{Mo}_6\text{X}_8)$ (69) und des nulldimensionalen $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6^{2-}$ - Ions.

In den Chevrel-Phasen besetzen die Mo_6 -Oktaeder die Flächenmitten eines Chalkogen-Würfels analog zu den Mo-Atome in den isolierten $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6^{2-}$ -Clusterionen einen Halogen-Würfel. Die Ecken des Mo_6X_8 -Würfels liegen etwa den Flächenmitten der angrenzenden Würfel gegenüber. In beiden Verbindungsklassen ist der (Mo_6X_8) -Kern immer an sechs äußere Donorliganden gebunden. In den Chevrel-Phasen sind dies die schwachen Mo-Mo-Zwischenclusterbindungen und in den Molybdän-Halogen-Clustern die äußeren Halogene. Eine interessante Fragestellung ist dabei, ob der 24 Elektronen enthaltende und durch metallische Mo-Mo-Bindungen verbundene Mo_6 -Kern im $(\text{Mo}_6\text{X}_8)\text{Y}_6^{2-}$ -Ion über äußere Iodliganden schon mit einem metallischen Donorverband wechselwirken kann. Die Clusteranordnung der Metalle ist in den ternären Übergangsmetall-Supraleitern für ein hohes T_c wichtig (70). Die Sprungtemperaturen der Chevrel-Supraleiter (69) reichen bis maximal 15 K (PbMo_6S_8), und sie besitzen höchste kritische Stromdichten und Magnetfelder (60 Tcsla). In den Chevrel-Phasen findet ein Charge-Transfer statt: Das Clustergegenion M^+ stellt den Elektronendonator und der Mo_6 -Cluster mit metallischen Mo-Mo-Bindungen den Elektronenakzeptor dar. Es wurden auch schon halogensubstituierte Chevrel-Phasen mit hohen Sprungtemperaturen synthetisiert ($\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$: $T_c = 13,8$ K; $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$: $T_c = 14$ K) (69). Die Darstellungsbedingungen ($900 - 1100^\circ\text{C}$) der Chevrel-Phasen sind jedoch auf die Synthese organischer Supraleiter nicht anwendbar. Es gibt auch keine Chemie dieser Verbindungen in Lösungsmitteln wie bei den nulldimensionalen $(\text{Mo}_6\text{X}_8)^{4+}$ -Clustern ($\text{X} = \text{Halogen}$). Der zweite Grund die Synthese von organischen Metallen mit Molybdänclustern zu beginnen, liegt in ihrer leichten Handhabbarkeit und ihrer großen Variationsbreite. Mit den isolierten und mit großen organischen Kationen (z.B. $n\text{Bu}_4\text{N}^+$) leicht in organischen Lösungsmitteln löslichen Clusterspezies können verschiedene Methoden der Produktbildung und Einkristallzüchtung angewendet werden. Die Mo(II) Cluster eignen sich gut als Test- und Modellanionen: Ihre Größe ist durch die Wahl der inneren und äußeren Halogene veränderbar. Durch Variation nur der äußeren Halogene Y kann man die Pearson-Weichheit des Clusters kontrolliert ändern. Die Geometrie des Clusteranions ist einstellbar: mit einem großen inneren und einem kleinen äußeren Liganden, z.B. $(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{Cl}_6^{2-}$ oder $(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{F}_6^{2-}$, erhält man ein igeliges Kugelanion. Der größte Vorteil der Molybdän-Halogen-Cluster liegt wahrscheinlich in den vielen möglichen Kation-Anion-Wechselwirkungen über äußere (und innere) Halogene. Mit diesen Clustern kann eine maximale Anzahl von Schwefel-Halogen-Kontakten verwirklicht werden.

ET - Molybdäncluster - Hybride. Mit dem reinen Jod-Clusteranion $(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{I}_6^{2-}$ könnten die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in organischen Radikal-

kationen - Salzen wesentlich erhöht werden. Das reizvolle an den Molybdänclustern ist, daß sie Metallinselstrukturen mit delokalisierten Elektronen innerhalb des oktaedrischen Molybdänkerns darstellen. Wenn nun diese Molybdäncluster über zwischenmolekulare S...I - Wechselwirkungen mit einer 2D - Schicht von organischen Donoren verknüpft werden, kann dies zur Entwicklung neuer metallischer oder sogar supraleitender Materialien führen. Aber die Synthese von "(ET)₄(Mo₆I₈)I₆" gelang bisher nicht, weil sich das für die Elektrokristallisation benötigte Leitsalz (R₄N)₂(Mo₆I₈)I₆ (R = Alkyl) nicht herstellen ließ. Die Ausgangsverbindung (Mo₆I₈)I₄ ist so extrem schwerlöslich und stabil, daß sie sich nicht mit zugegebenen R₄NI - Salzen umsetzt. Molybdänclusteranionen, die nur äußere Jodliganden enthalten, lassen sich dagegen gut darstellen. ξ - (ET)₄(Mo₆Cl₈)Cl₆(THF), (ET)₄(Mo₆Cl₈)I₆(THF)₂ und (ET)₄(Mo₆Br₈)Br₆ stellen die ersten ET - Cluster - Hybride dar (33). ξ - (ET)₄(Mo₆Cl₈)Cl₆(THF) enthält ein zu dem organischen Metall ξ - (ET)₂AuBr₂ (siehe 3.1.6) isostrukturelle zweidimensionale ET - Schicht. Die Substitution der äußeren Chloride gegen Jodide im (Mo₆Cl₈)Cl₆²⁻ ergibt ein nur wenig größeres, aber im Sinne von Pearson weiches Clusteranion (Mo₆Cl₈)I₆²⁻. Die Elektrokristallisation mit diesem Anion und ET führte zu (ET)₄(Mo₆Cl₈)I₆(THF)₂ mit einem ganz anderen Strukturtyp. Für diesen Strukturwechsel sind verschiedene Kation - Anion - Wechselwirkungen verantwortlich. Die oktaedrischen Mo - Cluster besitzen ein um den Faktor 3 - 8 größeres Volumen als die gewöhnlich für die Synthese organischer Radikalkationen - Salze verwendeten Anionen (z.B. Br⁻, I₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻) (71). Mit den verhältnismäßig riesigen Mo - Clusteranionen könnte man ein völliges Auseinanderbrechen der zweidimensionalen ET - Anordnung erwarten. Im grünen Isolator (TMTTF)₂(Mo₆Cl₈)Cl₆, der einzigen vor dieser Arbeit bekannten Verbindung eines organischen Donors mit einem Mo - Cluster, ist dies auch der Fall: Isolierte Dimere des Tetrametyltetrathiafulvalens sind wie in einer CsCl - Struktur zwischen den Mo - Clustern eingelagert (71). Dagegen findet man im ξ - (ET)₄(Mo₆Cl₈)Cl₆(THF) und (ET)₄(Mo₆Cl₈)I₆(THF)₂, daß die Mo - Cluster die 2D - ET - Schichten wie in anderen metallischen (ET)₂X - Verbindungen stabilisieren. Der drastische Größenanstieg des Anions beim Übergang von ξ - (ET)₂AuBr₂ zu ξ - (ET)₄(Mo₆Cl₈)Cl₆(THF) verursacht nur geringe strukturelle Unterschiede im ET - Netzwerk (vgl. 3.4.). Andererseits bewirkt schon die Abnahme der Länge um 0,1 Å und eine geringere Pearson - Weichheit des Anions im β - (ET)₂IBr₂ den Übergang zu zwei neuen Strukturen: η - (ET)₂Au(CN)₂ und t - (ET)₂Au(CN)₂. Die 4:1 Stöchiometrie in den (ET)₄(Mo₆X₈)Y₆ - Verbindungen repräsentiert nur die doppelte Ladung des Clusteranions und entspricht der 2:1 Zusammensetzung der (ET)₂X - Salze mit einfach negativ geladenem Anion X.

Synthese von $\xi - (\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$, $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$ und $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$. Die besten einkristallinen, schwarzen Plättchen von $\xi - (\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ wurden durch Elektrokristallisation bei niedriger Stromdichte ($0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) in einem 1:2-Gemisch von TCE und THF gewonnen (V 93-96). Die vollständige Zusammensetzung lieferte die Röntgenstrukturaufklärung. Gute einkristalline Blättchen von $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$ konnten in THF oder in einem PhCl/THF/PhCN-Gemisch erhalten werden (V 98-101). In PhCl löste sich zu wenig vom Leitsalz $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$, so daß eine Elektrokristallisation wegen der hohen anliegenden Spannung von 9 V bei $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nicht möglich war. Diese Spannung hätte sicher zur Lösungsmittelzerersetzung geführt. Durch Zugabe von THF und PhCN konnte die Spannung auf 1,8 V bei $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ reduziert werden. In PhCN wuchsen keine und in MeCN nur verwachsene, häßliche, schwarze Kristalle (V 99/100). Nur in CH_2Cl_2 konnten ebenfalls dünne, schwarze Plättchen gezüchtet werden, die aber eine andere, noch nicht aufgeklärte Phase darstellen (V 97). Die Kristallstruktur der ET-Mo-Cluster scheint durch den Einbau von THF stabilisiert zu werden. Das schwarze $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6(\text{THF}?)$ kristallisierte ebenfalls in THF (V 102/103). Diese Verbindung könnte wie die anderen zwei ET-Clusterverbindungen THF enthalten. In MeCN wuchsen nur grüne Whisker (V 104). Wahrscheinlich verhinderte bisher die schlechte Kristallqualität (Zwillinge) die vollständige Röntgenstrukturaufklärung.

Struktur von $\xi - (\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$. In dieser Verbindung sind die ETs lose und fast parallel übereinander gestapelt wie im ebenfalls triklinen $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$. Die Ethylenbrücken der ET-Moleküle in dem ET-Cluster-Hybrid besitzen jedoch eine gestaffelte Konformation (Abb. 27). Jeweils eine Ethylenbrücke befindet sich über bzw. unter der molekularen ET-Ebene. Im Stapel gibt es keine kurzen S...S-Abstände unter $3,7 \text{ \AA}$. Allenfalls eine schwache Di- oder Trimerisation ist festzustellen. Das Überlappungsmuster der ET-Moleküle im Stapel zeigt Abb. 28. Das schwarze Molekül ist das oberste ET. Die ETs sind longitudinal und transversal gegeneinander verschoben und überlappen sich nur noch am Rand.

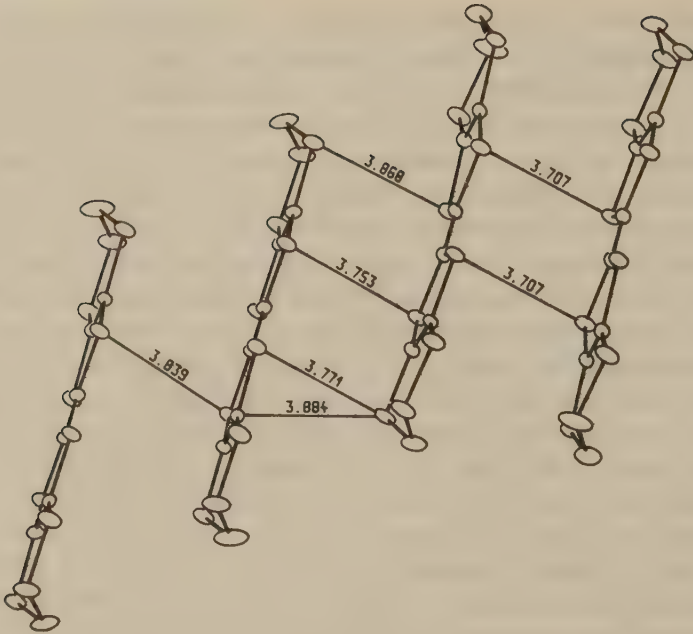


Abb. 27: ET - Stapel im ξ - $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ mit S...S - Abständen $\leq 3,9 \text{ \AA}$ ($\Delta = \pm 0,005 - \pm 0,01 \text{ \AA}$). 20% Ellipsoide.

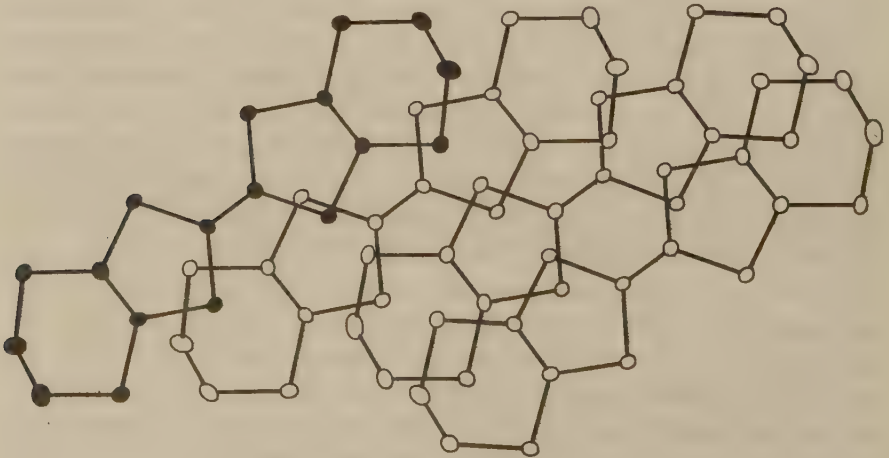


Abb. 28: Rand - über - Rand - Überlappung im ξ - $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$. Sicht entlang der Normalen auf die zentrale TTF - Einheit (20% Ellipsoide).

Die Seite-an-Seite Packung der ETs mit kurzen S...S-Zwischenstapelabständen resultiert in einem zweidimensionalen Schichtnetzwerk von ET-Molekülen. Diese ET-Schicht ist alternierend durch eine 2D-Schicht von Clusteranionen und THF-Molekülen verbunden. Abb. 29 zeigt eine Sorte dieser ET-Schichtung: Parallele und nahezu koplanare ETs sind bandartig Seite-an-Seite durch kurze S...S-Abstände verbunden. Die kürzesten S...O-Abstände mit $3,34(1)$ Å zu den THF-Molekülen sind $0,1$ Å länger als der van-der-Waals-Kontakt von $3,25$ Å.

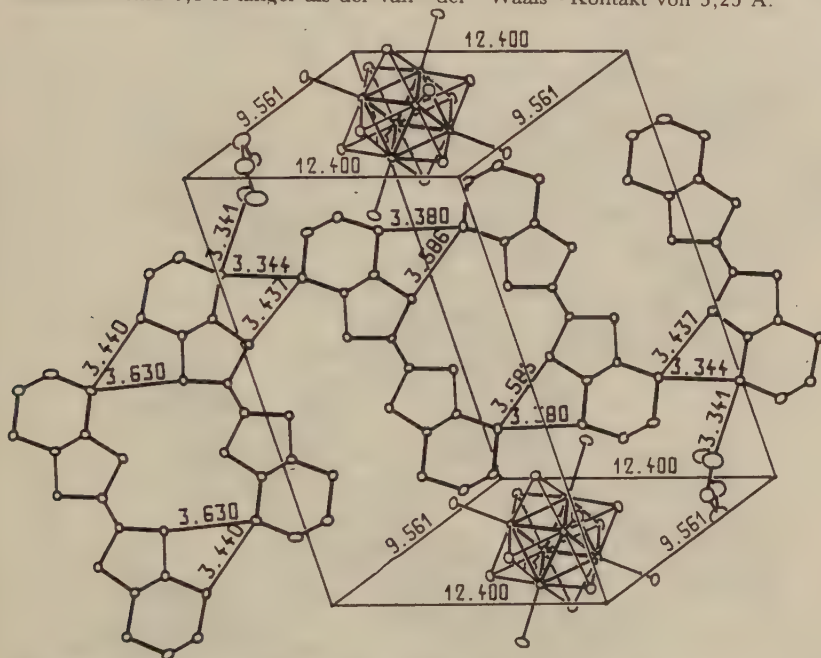


Abb. 29: Senkrechte Sicht auf ein ET-Band im $\xi-(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ mit zwei von vier ETs der Elementarzelle; S...S- und S...O-Abstände $\leq 3,7$ Å bzw. $\leq 4,0$ Å ($\Delta = \pm 0,007 - \pm 0,01$ Å). (20% Ellipsoide).

Die zweite Sorte der ET-Anordnung verläuft stufenartig quer zu den ET-Bändern und der Stapelrichtung (Abb. 30). Jeweils ein oder zwei kurze S...S-Abstände treten zwischen diesen ebenfalls parallelen und Seite-an-Seite, aber nicht mehr koplanar geordneten ET-Molekülen auf. Im Vergleich zu $\xi-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ nehmen die Achsen im $\xi-(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ anisotrop um $3,0 - 3,9$ Å zu (bezogen auf die $(\text{ET})_2\text{X}$ -Stöchiometrie: a, +34%; b, +18%; c, +9%). Der Zuwachs der c-Achse entspricht ziemlich gut der Clustergröße. Die längeren a- und b-Achsen spiegeln die Erhöhung der Zahl der ETs pro Elementarzelle von zwei auf vier wieder.

Weise richten sich alle sechs terminalen und zwei der den Mo-Oktäeder flächen-verknüpfenden Chloratome direkt auf die benachbarten ET-Schichten. Ein Maximum an Cl...S-Wechselwirkungen kann so erreicht werden. Vier Cl...S-Abstände ($3,474(4)$ Å und $3,563(4)$ Å) liegen unter und zwei Cl...S-Abstände ($3,683(4)$ Å) knapp über der Cl...S-van-der-Waals-Radiensumme von $3,65$ Å.

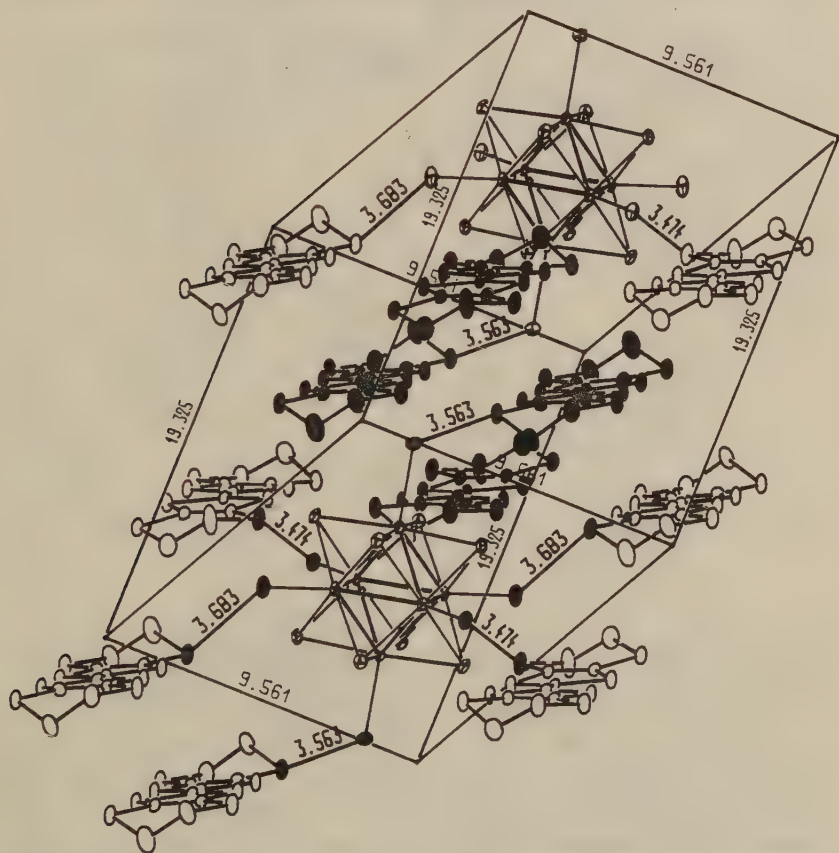


Abb. 31: Kurze S...Cl-Abstände $\leq 3,7$ Å zwischen den ETs und den Clustern im $\xi-(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$. 20% Ellipsoide. Sicht entlang der langen molekularen ET-Achse schräg von unten in die Elementarzelle. Die ET-Moleküle der Elementarzelle sind ganz schwarz gezeichnet. Bis auf die drei untersten ETs, die zur nächsten ET-Schicht gehören, liegen alle ETs zwischen den zwei Clustern in Richtung der c-Achse.

Struktur von $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$. In der Struktur dieser Verbindung findet man eine einmalige Kombination verschiedener möglicher ET - Anordnungen. Aufgrund der Zentrosymmetrie (Raumgruppe $P \bar{1}$) sind jeweils zwei ET - Moleküle zueinander parallel (Abb. 32).

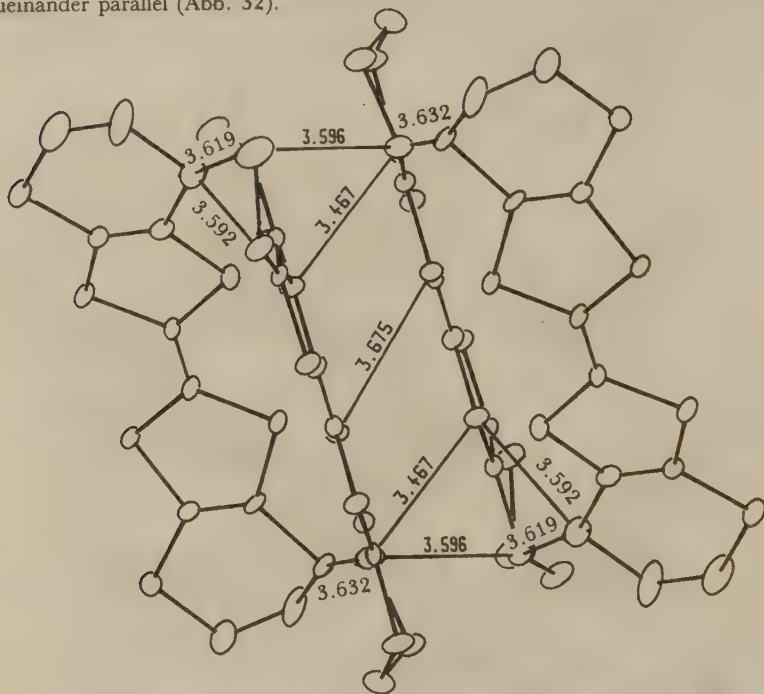


Abb. 32: S...S - Abstände $\leq 3,7 \text{ \AA}$ in $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$. 20% Ellipsoide.

Alle Ethylengruppen sind geordnet. Die zwei Paare von parallelen ET - Molekülen sind gegeneinander um einen Winkel von 129° verkippt. In Richtung der a - Achse bilden diese ET - Paare ein ET' - Doppelband, das zu den angrenzenden Doppelbändern keine S...S - Abstände unter $4,0 \text{ \AA}$ besitzt (Abb. 33). Man findet verschiedene Überlappungsarten in den ET - Paaren. In dem einen sind die ET - Moleküle übereinander gestapelt. Sogar zwei kurze S...S - Abstände ($3,690(4) \text{ \AA}$) treten auf. Das andere ET - Paar bildet eine stufenartige Packung parallel zur obigen Stapelabfolge von ET - Dimeren. Diese zu einer Treppe angeordneten ET - Moleküle besitzen innerhalb des ET - Dimers fünf kurze S...S - Abstände ($3,467(4)$, $3,596(4)$ und $3,675(4) \text{ \AA}$). Den kürzesten S...S - Abstand zwischen den Doppelschichten findet man zwischen diesen ET - Stufendimeren ($4,076(4) \text{ \AA}$).

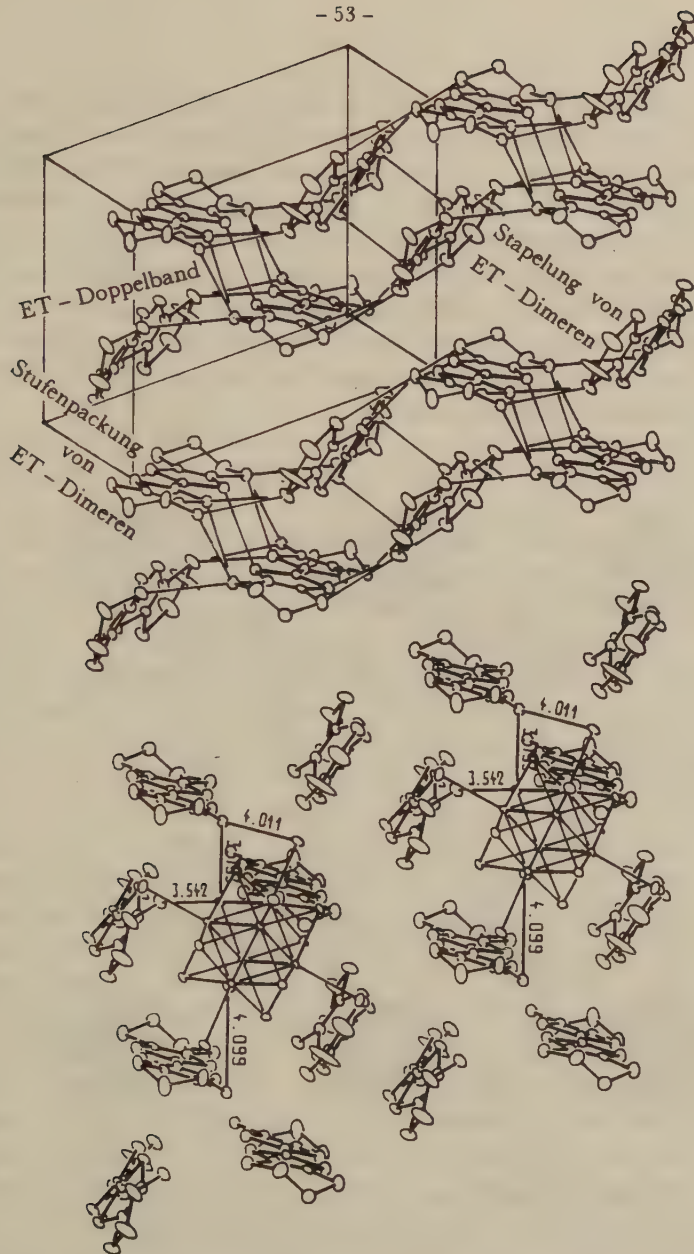


Abb. 33: Oben: ET - Doppelbandanordnung im $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$ mit S...S - Abständen $\leq 3,70 \text{ \AA}$ und angedeuteter Elementarzelle. Unten: Cl...S - und I...S - Abstände $\leq 4,2 \text{ \AA}$. 20% Ellipsoide.

Die ET-Schicht ist in der c-Richtung durch Schichten von Clusteranionen verknüpft (Abb. 34). Für den Strukturwechsel beim Übergang vom $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6^{2-}$ - zum $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6^{2-}$ -Ion kann man zwei Gründe anführen. Das mit Jod substituierte Clusteranion stellt ein größeres und weiches Anion dar. Entscheidend könnten die unterschiedlichen Kation-Anion-Wechselwirkungen sein. Im $\xi-(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ findet man nur kurze S...Cl-Abstände zu den äußeren Chloratomen des Clusters. Im $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$ gibt es neben den S...I-Abständen (4,01(1) und 4,10(1) Å) in der Größenordnung der S...I-van-der-Waals-Radiensumme (4,0 Å) auch kurze S...Cl-Abstände (3,542(8) Å) zu den inneren Chloratomen des Clusters (Abb. 34).

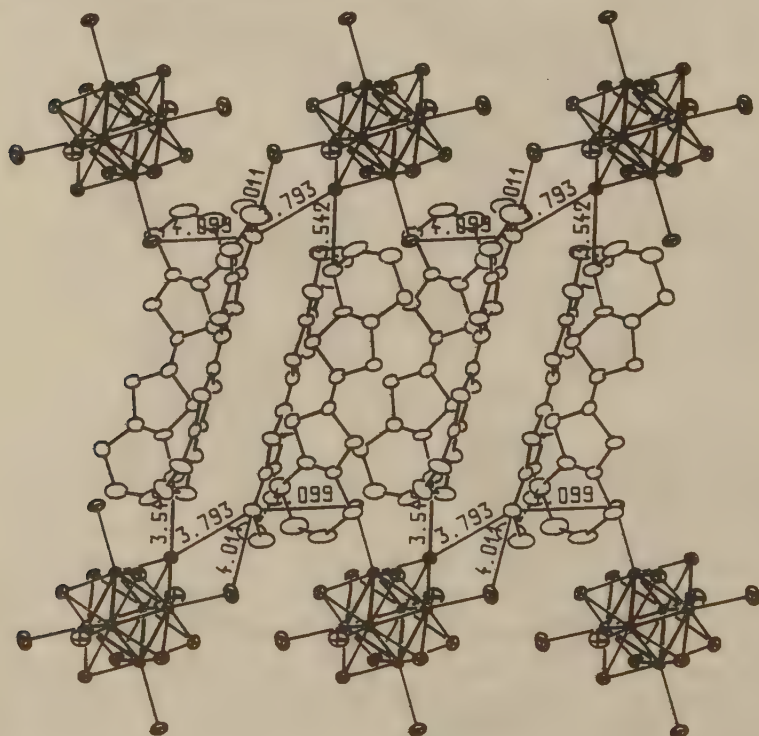


Abb. 34: ET- und Clusterschichten im $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$ mit Cl...S- und I...S-Abständen ($< 4,2$ Å). 50% Ellipsoide.

TMTSF – Molybdäncluster – Hybride. Durch Elektrokristallisation, Metathesis, chemische Oxidation und UV – Bestrahlung wurde eine Reihe von neuen TMTSF – Molybdänclusterverbindungen mit ungewöhnlichen Stöchiometrien erhalten. Alle (supraleitenden) TMTSF – Radikalkationen – Salze mit oktaedrischen oder tetraedrischen Anionen kristallisieren mit einer 2:1 Zusammensetzung. Das TMTSF ist am besten in CH_2Cl_2 löslich. Deshalb wurden die meisten Versuche in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Elektrokristallisation des TMTSF in Gegenwart von $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ ergab auch bei niedrigsten Stromdichten ($0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) nur einen mikrokristallinen, grünen und isolierenden Anodenüberzug, der an der Kontaktfläche zur Anode sehr leicht zu einem rostroten Pulver weiteroxidiert wurde (V 105/106). Durch diese Verunreinigung waren hier keine analysenreinen Proben erhältlich. Die bisherigen Analysen der elektrochemisch dargestellten Salze würden für eine 1,5:1 (in CH_2Cl_2) oder für eine 4:1 (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$) Zusammensetzung sprechen. Ein $(\text{TMTSF})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ entspräche der üblichen Stöchiometrie der $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ – Bechgaard – Salze (X = einfach negativ geladenes Anion). Durch chemische Oxidation mit H_2O_2 bzw. durch UV – Bestrahlung einer TMTSF – Lösung konnte ein dunkelgrünes Pulver von $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ gewonnen werden (V 107/108). Die Substitution der sechs äußeren Chlor – gegen Jodatome im Clusteranion führte bei der elektrochemischen Oxidation des TMTSF zu einem neuen 3:1 Radikalkationen – Salz. Leitende schwarze Einkristalle von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$ wuchsen nun unter den selben Bedingungen wie bei der Elektrokristallisation mit dem reinen Chlorclusteranion (V 109 – 116). Die größere Pearson – Weichheit der terminalen Jodide könnte der entscheidende Faktor für die Ausbildung der neuen schwarzen Phase sein. Kation – Anion – Wechselwirkungen über kurze Se...I – Abstände sind hier wichtiger als die geringe Größenzunahme des Jod – substituierten Clusters. Schöne Nadeln wuchsen nur in CH_2Cl_2 . Die Anode war mit vielen kleinen Kristallen oder nur mit Whisker besetzt, wenn man molmäßig weniger TMTSF als Cluster einsetzte (V 112). Eine gesättigte TMTSF – Konzentration und ein Konzentrationverhältnis von TMTSF zu Cluster größer als 1,5 haben sich als günstig für das Kristallwachstum erwiesen. Die Struktur von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$ konnte trotz zweier unabhängiger Röntgendatensätze von verschiedenen CAD4 – Diffraktometern nicht gelöst werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$ – Kristallen sind auf der folgenden Seite zu sehen. Die Oberfläche der Kristalle sieht zwar mit ihren Stufen, Rissen und Löchern sehr zerklüftet aus, aber die Bruchflächen sind glatt und weisen nicht darauf hin, daß sich diese Oberflächenstruktur nach innen fortsetzt.

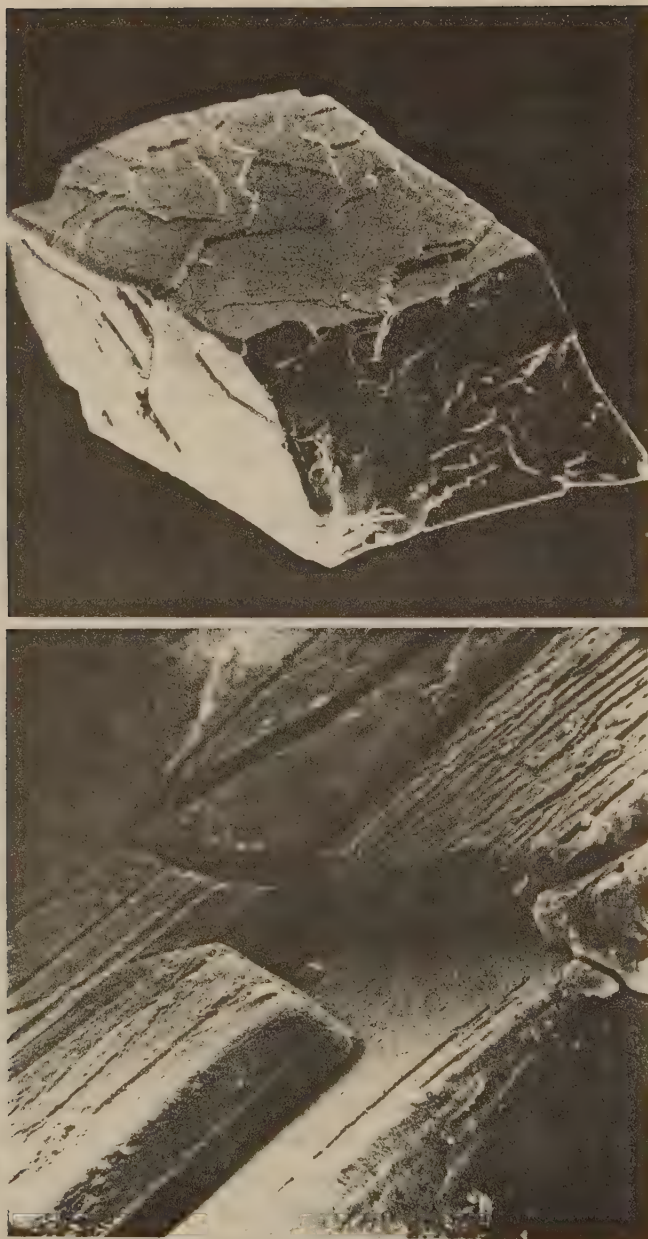


Abb. 35: Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Einkristalls von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$. Vergrößerungsfaktoren: 216 (oben) und 1200 (unten).

Die Oxidation des TMTSF mit H_2O_2 in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMSO}$ -Lösung von $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ ergab ein grünes, mikrokristallines Pulver von $(\text{TMTSF})_7(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ (V 117). Schwarze Einkristalle von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ wuchsen jedoch bei der elektrochemischen Oxidation des TMTSF (V 118–121). Durch Elektrokristallisation erhält man Kristalle mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit und nicht diejenigen mit der geringsten freien Enthalpie. Schöne Stäbchen bzw. Plättchen kristallisierten hier nicht in CH_2Cl_2 allein, sondern am besten in einem $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (V 120).

TTF – Molybdän(Cluster) – Hybride. Mit TTF erhält man oft eine Reihe von charge – transfer – Komplexen verschiedener Stöchiometrie mit ein und demselben Anion – vor allem bei den Halogenidsalzen (9). Mit dem Molybdänchloridcluster konnten je nach Darstellungsmethode verschiedene Produkte gewonnen werden. Nur schwarzes $(\text{TTF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ kristallisierte in einer metathetischen Reaktion von $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ in MeCN oder Ethanol/MeCN oder durch Umsetzung von $(\text{TTF})\text{ClO}_4$ mit $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$. Das TTF^{+1} des $(\text{TTF})\text{ClO}_4$ erfährt bei dieser Reaktion eine formale Reduktion von +1 auf +0,67. Als Reduktionsmittel kommt der zweifach negativ geladene Cluster kaum in Frage, weil $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6^-$ selbst ein starkes Oxidationsmittel ist. Wahrscheinlich ist also eine Disproportionierung des TTF^{+1} in der Lösung zu TTF^0 und TTF^{2+} . Oxidierte man das TTF mit H_2O_2 , dann fiel das braune $(\text{TTF})_{4,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ an. Diese Verbindung konnte auch durch Metathesis mit $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ in Gegenwart von HMPTA und Pyridin dargestellt werden. $(\text{TTF})_{4,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ wurde durch chemische Oxidation bzw. Metathesis gebildet, wenn mit der Ausgangsverbindung $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ und dem H_2O_2 Wasser in die MeCN-Lösung eingebracht wurde oder wenn Lösungsmittel mit hoher Donorstärke (HMPTA) gegenwärtig waren. Die Oxidationsstufe des TTFs ist in dieser Verbindung formal auf +0,44 pro TTF erniedrigt. Durch Elektrokristallisation gewann man schwarze Einkristalle von $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (V 127–131) bzw. $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ (V 132/133) mit hohen Stromausbeuten (max. 85%). Wie die Stöchiometrie vermuten ließ, zeigen diese beiden elektrochemisch dargestellten Salze eine strukturelle Modulation des TTF-Untergitters. Die Strukturaufklärung dieser Salze ist noch nicht abgeschlossen. Die Darstellung von " $\text{TTF}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ " mit einem TTF^{+2} gelang nicht (V 132). Nach der Analyse entstand ein grünes $(\text{TTF})_{4,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$. Das IR-Spektrum des Produktpulvers entsprach einer Überlagerung der IR-Spektren von $(\text{TTF})_2\text{Cl}_2$ und $(\text{TTF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (schwarz, V 125). Die grüne Verbindung könnte eine neue TTF-Mo-Clusterverbindung darstellen.

Die Aufsicht auf die ET-Stapelabfolge zeigt Abb. 37. Man findet eine leichte Abänderung der Rand-über-Rand-Überlappung der ETs im Vergleich zu den anderen ξ -Phasen: Die ET-Moleküle sind abwechselnd gleichsinnig longitudinal und zick-zack-förmig gegeneinander verschoben.

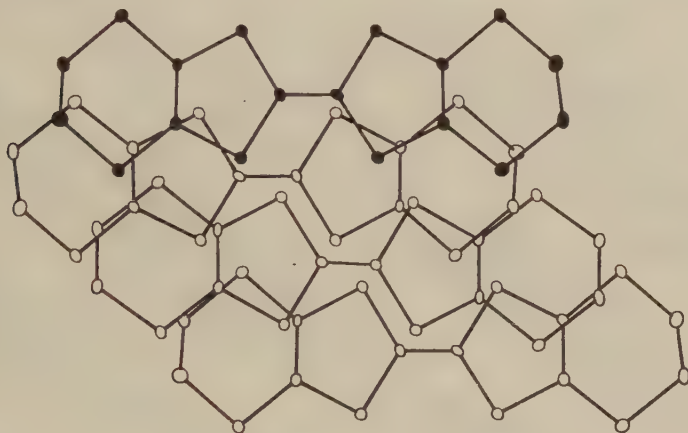


Abb. 37: Rand-über-Rand-Stapelung der ET-Moleküle im $\xi-(\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$.
Sicht senkrecht auf die zentrale ET-Ebene (10% Ellipsoide).

Die ET-Moleküle sind quer zur Stapelrichtung auf zweierlei Art und Weise verknüpft. Parallel und koplanar Seite-an-Seite gepackte ET-Moleküle bilden ein ET-Band mit kurzen S...S-Abständen. Daneben existiert noch eine stufenartige ET-Anordnung, die aber nur noch abwechselnd einen oder gar keinen kurzen S...S-Abstand mehr aufweisen kann (Abb. 38). Die ET-Schicht wird durch trigonal planare HgBr_3^- -Ionen dreidimensional verknüpft ($\text{Hg}-\text{Br}$: 2,562(1) Å, 2,531(1) Å, 2,556(1) Å; $\angle \text{Br}-\text{Hg}-\text{Br}$: 122,03(3)°, 116,40(3)°, 121,51(3)°). Zwei S...Br-Abstände (3,547(2) Å und 3,640(2) Å) liegen unter dem van-der-Waals-Abstand von 3,80 Å.

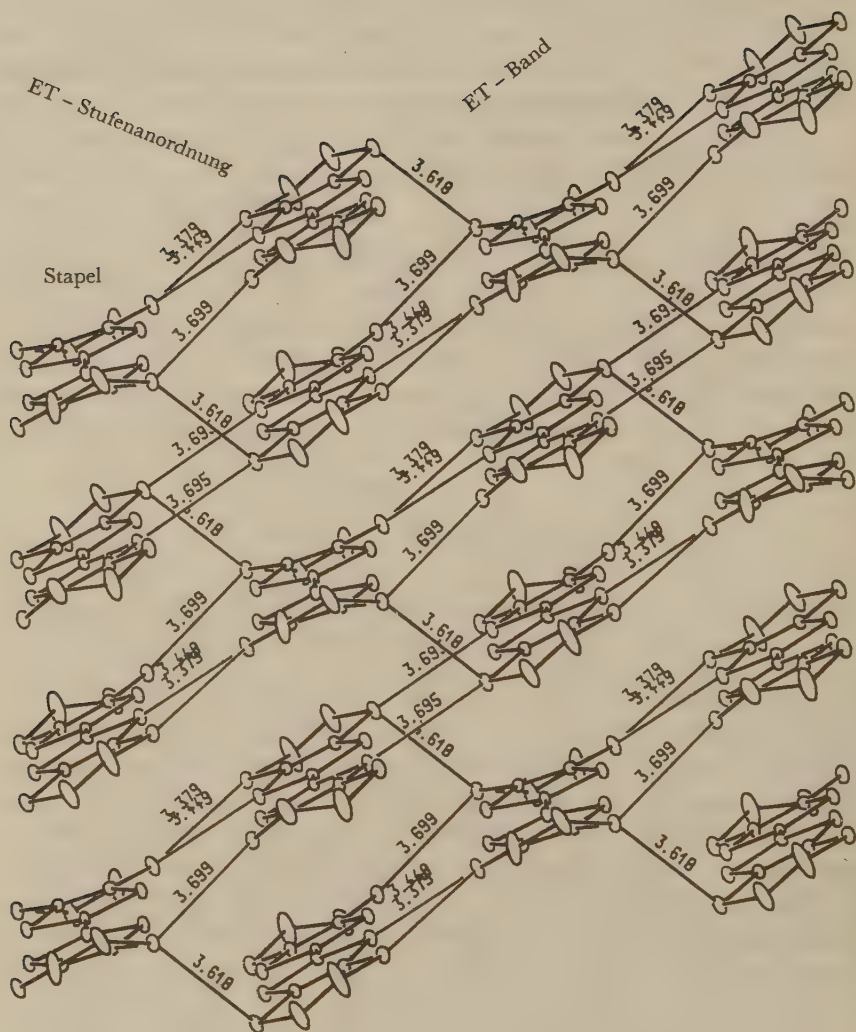


Abb. 38: 2D - ET - Anordnung im ξ - $(\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$ mit S...S - Abständen $\leq 3,7 \text{ \AA}$ ($\Delta = \pm 0,003 \text{ \AA}$). Sicht in Richtung der langen ET - Achse (10% Ellipsoide).

3.4. Vergleich der β - und ξ -Strukturen

Einkristalle mit trikliner ξ -Struktur ($P \bar{1}$) kristallisierten mit einem trigonal planaren (HgBr_3^-), einem linearen, dreiatomigen (AuBr_2^-) und einem oktaedrischen ($\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6^-$)-Clusteranion. Die Struktur der β -(ET)₂X-Verbindungen ($P \bar{1}$) erhält man dagegen nur mit bestimmten linearen, dreiatomigen Anionen ($\text{X} = \text{I}_3, \text{I}_2\text{Br}, \text{IBr}_2, \text{AuI}_2$). ξ -(ET)₂ AuBr_2 , ξ -(ET)₄($\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6(\text{THF})$) und ξ -(ET)₃(HgBr_3)₂ besitzen im wesentlichen die gleiche zweidimensionale ET-Anordnung – trotz verschiedener Symmetrie, Größe und Ladung der Anionen und unterschiedlicher Stöchiometrie (2:1, 3:2) der Salze. Die ξ -Struktur kann man von der β -Struktur ableiten, wenn man die ET-Moleküle in der β -Struktur um 30° längs der langen molekularen Achse dreht (Abb. 39). Daraus ergeben sich folgende Unterschiede der ξ - gegenüber der β -Struktur: 1) Nur eine ET-Stufenanordnung mit reduzierter Zahl von kurzen S...S-Abständen bleibt erhalten. Die zur ersten quer-verlaufende zweite ET-Stufenanordnung der β -Strukturen wandelt sich in ein ET-Band um.

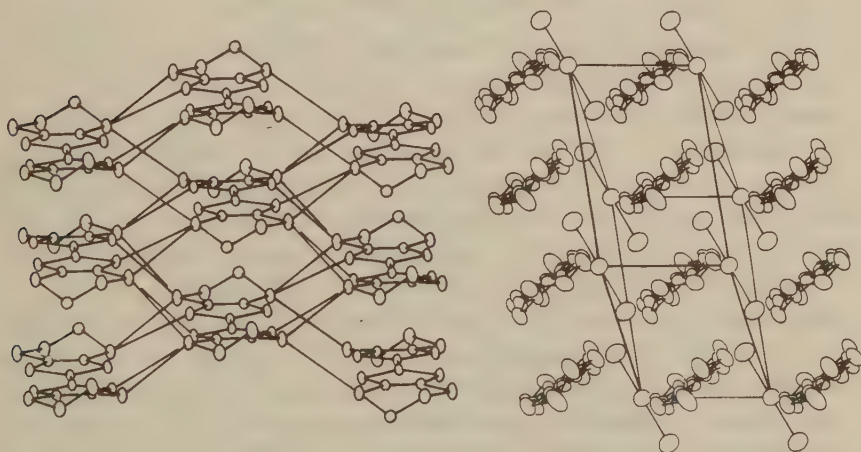


Abb. 39: Vergleich der ET-Netzwerke von β -(ET)₂ AuI_2 und ξ -(ET)₂ AuBr_2 (rechts). Sicht in Richtung der langen ET-Achse.

2) Die S...S-Abstände in den Stapeln vergrößern sich und es tritt nur noch eine sehr schwache oder gar keine Dimerisierung der ETs auf. 3) Der Überlappungsmodus der ET-Moleküle im Stapel wechselt von "Doppelbindung-über-Ring" zu "ET-Rand-über-ET-Rand".

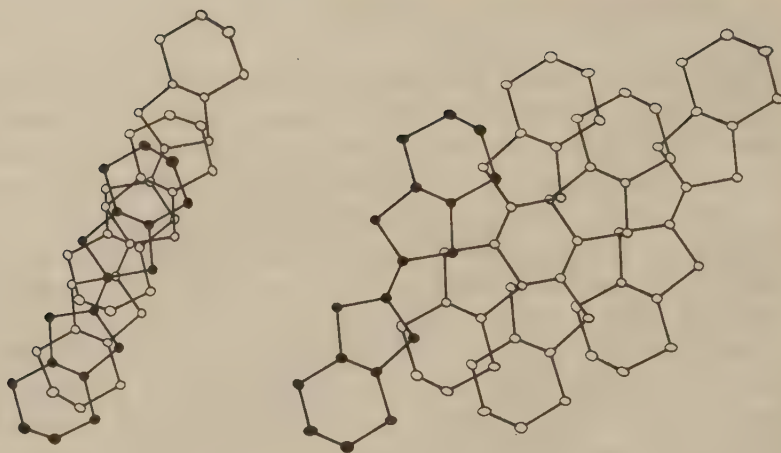


Abb. 40: Vergleich der Überlappungsmuster der ET - Moleküle in den Stapeln von β - $(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ (links) und ξ - $(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ (rechts).

Diese Sicht entspricht nicht der Stapelrichtung, die nicht senkrecht, sondern schräg zur Papierebene verläuft, nicht einheitlich definiert ist bzw. sich bei komplizierteren Versetzungen im Stapel auch nur schwer festlegen läßt. Den Aufsichten senkrecht zu den molekularen ET - Ebenen wird in der Literatur nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Sie sind jedoch zur Erkennung von strukturellen Unterschieden sehr wichtig und hilfreich. Nur über diese senkrechten Aufsichten lassen sich die Stapelarten der verschiedenen $(\text{ET})_2\text{X}$ - Verbindungen einwandfrei vergleichen. Ähnliche Darstellungen in der Literatur täuschen oft, weil die Sicht nicht wirklich entlang der Normalen auf die zentrale TTF - Einheit verläuft, sondern irgend eine Projektion (z.B. auf eine kristallographische Ebene) darstellt. Das 2D - ET - Netzwerk der ξ - Strukturen ist, wie oben gezeigt, nicht mehr isotrop wie in den β - Strukturen. Die ξ - Phasen repräsentieren eine neue kristallographische Klasse unter den ET - Radikalkationen - Salzen. Das in dieser Arbeit synthetisierte ξ - $(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ (32) entspricht den Verbindungen β'' - $(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ bzw. β - $(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$, die von T. Mori et. al.(74) bzw. L. Parker et.al. (75a) veröffentlicht wurden. T. Mori und H. Kobayashi (76) haben die Überlappungsintegrale dieser Verbindung berechnet. Diese unterscheiden sich sehr von denen der β - Phasen. Wie erwartet sind sie in der von uns so genannten "ET - Stufenanordnung" am größten. In dem eindimensionalen "ET - Band" sind sie gut halb so groß. Die ξ - Phasen sind zwar zu den β - Phasen strukturell eng verwandt, können aber aus allen obengenannten Gründen nicht als eine direkte oder schwach modifizierte β - Struktur klassifiziert werden. Die Zahl der

S...S - Zwischenstapelkontakte (Tabelle) nimmt in folgender Reihe ab: $\beta - (\text{ET})_2\text{X} \rightarrow \xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2 \rightarrow \xi - (\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF}) \rightarrow \xi - (\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$. Zugleich werden die Innerstapelabstände größer. Es erfolgt also eine zunehmende Auflösung der zweidimensionalen ET - Schicht. Bemerkenswert ist, daß das trigonal planare HgBr_3^- für eine 2D - Schichtung der ETs ungünstiger ist als das Mo - Clusteranion.

Tabelle 2 : Zahl und Abfolge der S...S - Abstände ($\leq 3,7 \text{ \AA}$) in den Stufen und Bandanordnungen der Seite - an - Seite gelegenen ETs und gemittelte Stapelabstände ($3,7 - 3,9 \text{ \AA}$) in den β - und ξ - Phasen.

	$\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$	$\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$	$\xi - (\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$	$\xi - (\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$
Stufe 1	2 - 4	2 - 2	2 - 1	1 - 1 - 0
Stufe 2	4 - 4			
Band		4 - 4	4 - 2	3 - 3 - 2
Stapelabstände (gemittelt)	- /3,753(3) (Dimere)	3,787(3)	3,789(6)	3,885(3)

Im folgenden werden die Beziehungen zwischen Elementarzellvolumen bzw. Zellachsen und den Anionenlängen diskutiert. Die Zelldaten und Anionenlängen von $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ wurden von (37, 42) und die von $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$, $\beta - (\text{ET})_2\text{IBrCl}_2$ und $\beta - (\text{ET})_2\text{ICl}_2$ von (46) übernommen. Die letzten zwei Verbindungen wurden zu Unrecht als β - Phasen klassifiziert, denn diese nicht supraleitenden eindimensionalen Metalle besitzen eine von den $\beta - (\text{ET})_2\text{X}$ - Verbindungen ($\text{X} = \text{I}_3$, I_2Br , AuI_2 und IBr_2) sehr abweichende Struktur: Die dimerisierten ET - Moleküle sind in einer Art Doppelband angeordnet, und es existieren keine zweidimensionalen Anionenschichten mehr (46 b,c). Die Anomalie beim $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$, für das man ein um ca. $7 \text{ \AA}^3$ kleineres Elementarzellvolumen erwarten würde, ist mit der ungewöhnlichen Längenzunahme der c - Achse (Abb. 41) korreliert. Das verhältnismäßig kleine Elementarzellvolumen des $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ ist wahrscheinlich auf die von den β - Strukturen abweichende ET - Packung zurückzuführen. Die twist - Struktur des $\text{t} - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ fügt sich noch in den linearen Zusammenhang von Zellvolumen und Anionenlänge ein. Für $\text{t} - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ gilt dies nicht mehr, aber für $\xi - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$. Die Abweichungen von der linearen Funktion sogar innerhalb der β - Phasen zeigen, daß nicht nur unterschiedliche ET - Anordnungen, sondern ebenso verschiedene Kation - Anion - Wechselwirkungen mit in Betracht gezogen werden müssen. Dies wird bei den einzelnen Strukturtypen (ξ , η , t) näher diskutiert.

Tabelle 3: Elementarzellvolumen V und Anionenlängen L von $(\text{ET})_2\text{X}$ -Verbindungen mit linearen Anionen.

	$L(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
$\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$	10,12	855,9
$\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$	10,12	852,2
$\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$	10,11	850,9
$\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$	9,96	845,9
$\beta - (\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$	9,70	842,3
$\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$	9,42	839,8
$\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$	9,30	829,1
$t - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2^*$	9,21	821,1
$\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2^*$	9,21	799,8
$\beta - (\text{ET})_2\text{BrIcI}$	8,96	821,3
$\beta - (\text{ET})_2\text{ICl}_2$	8,71	814,3
$t - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2^*$	8,66	829,7
$\zeta - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$	8,66	810,3

* : Elementarzellvolumen auf $Z = 1$ umgerechnet

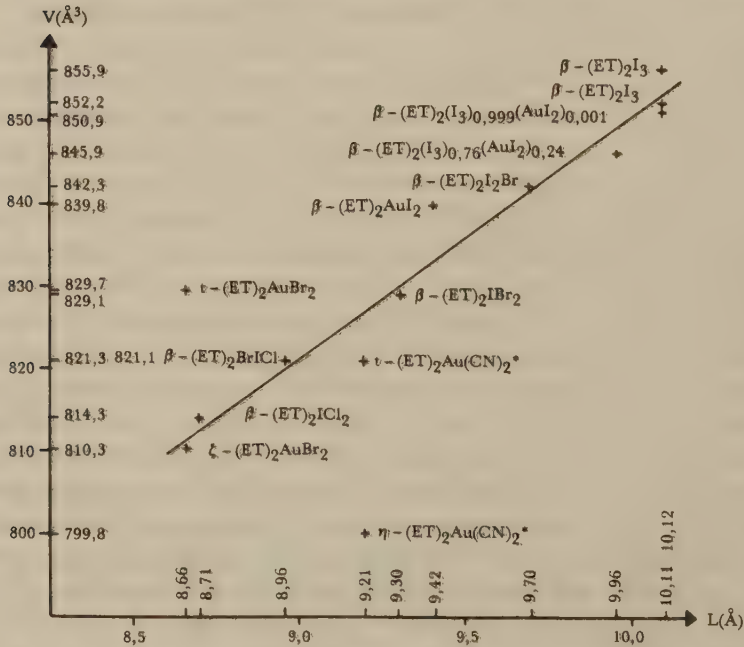


Abb. 41: Elementarzellvolumen von $(\text{ET})_2\text{X}$ -Salzen als Funktion der Anionenlänge.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der Zellachsenlängen der isostrukturellen β -Phasen mit dem strukturell ähnlichen ξ -(ET)₂AuBr₂. Sie sind als Funktion der Anionenlänge in Abb. 42 aufgetragen. Einen entsprechenden Vergleich mit den strukturell andersartigen ICl₂- und IBrCl-Salzen findet man in (22b).

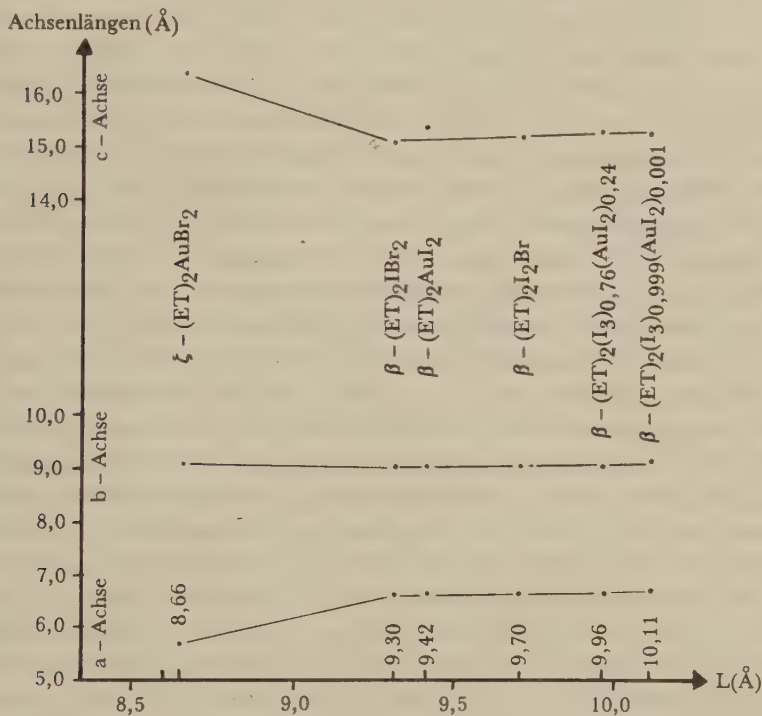


Abb. 42: a-, b- und c-Achsenlängen von β - und ξ -Strukturen als Funktion der Anionenlänge.

Nur die b-Achse nimmt bei den β -Strukturen linear mit der Anionenlänge ab. Im ξ -(ET)₂AuBr₂ steigt sie geringfügig. Die nicht monotone Abnahme der a-Achse kann mit dem schrittweisen Übergang von der β - zur ξ -Struktur erklärt werden. Eine der zwei stufenartigen ET-Anordnungen ist schließlich im ξ -(ET)₂AuBr₂ durch die Drehung der ETs längs der langen molekularen Achse (bzw. der c*-Achse) zu einem ET-Band mit wesentlich kürzeren S...S-Abständen umgeformt worden. Die zusätzliche Ausdehnung in der c-Richtung im ξ -(ET)₂AuBr₂ ist durch die andersartige Überlappung der ET-Moleküle im ET-Stapel bedingt.

3.5 Weitere Versuche zur Darstellung von $(\text{ET})_2\text{X}$ -Verbindungen mit linearen und einatomigen Anionen

Elektrokristallisationen mit Br^- , TlCl / KCl , CN^- , N_3^- , SCN^- , OCN^- . Es wurde versucht ET-Radikalkationen-Salze mit einfachen Halogeniden zu synthetisieren. Der Einfluß dieser vergleichsweise kleinen Anionen auf Struktur, Zusammensetzung und Eigenschaften von $(\text{ET})_2\text{X}$ -Salzen sollte studiert werden. Elektrokristallisationen mit Br^- in MeCN und TCE ergaben keine brauchbaren Einkristalle (V 37/38). Durch anodische Oxidation des Br^- färbte sich die Lösung mit der Zeit rötlich. Da bei anderen Elektrokristallisationen, in denen auch freies Jodid vorkam, keine Kristalle wuchsen (V 40/41), erschien eine Fortsetzung der Versuche mit einfachen Halogeniden nicht sinnvoll. Versuche " $\beta - (\text{ET})_2\text{TlCl}_2$ " herzustellen, führten dagegen zu einer Verbindung des ET mit Chloridanionen (V 42). Ein Leitsalz " $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{TlCl}_2$ " ist wegen der Schwerlöslichkeit des TlCl und der verschiedenen, in Lösung nebeneinander vorliegenden Tl -Chloridanionen (TlCl_2^- , TlCl_3^{2-} , TlCl_4^{3-}) nicht darstellbar (103). Es wurde daher versucht TlCl durch Zugabe von KCl und (18)-K-6 wenigstens z.T. als TlCl_2^- in Lösung zu bringen (V 42). Die Elektrokristallisation in einem MeCN/THF-Gemisch führte nur zu schwarzen Dendriten. Die Zugabe von PhCN schien die Löslichkeit des TlCl wesentlich zu erhöhen, denn jetzt wuchsen schöne, rautenförmige schwarze Plättchen. Analytisch und röntgenographisch wurde jedoch kein $\text{Tl}(-\text{Anion})$ gefunden, sondern ein Salz mit der Stöchiometrie $(\text{ET})_2\text{Cl}_2$ oder $(\text{ET})_3\text{Cl}_2$. Die Kombination $\text{TlCl}/2\text{KCl}/(18)-\text{K}-6$ in den organischen Lösungsmitteln führte also nicht zu einem löslichen $\text{Tl}-\text{Anion}$, sondern zu $[\text{K}((18)-\text{K}-6)]\text{Cl}$ bzw. $[\text{Tl}((18)-\text{K}-6)]\text{Cl}$. Die Elementarzelle entsprach aber der von den Einkristallen, die bei der Elektrokristallisation von ET mit einer TCE-Lösung von Et_4NCN erhalten wurden (V 43-47). Hier kristallisierte kein ET-Salz mit CN^- , sondern der Cl^-/CN^- -Austausch des TCE ließ schwarze Plättchen von $(\text{ET})_2\text{Cl}_2$ wachsen. Die Summe der C-, H-, S- und Cl-Analysen ergab 98,5 bis 99,2% (V 42/44). Die Struktur dieser Verbindung konnte noch nicht gelöst werden. Sie ist bis 1,2 K unter Normaldruck und 1-1,5 kbar nicht supraleitend. Mit CN^- wuchsen auch in THF keine Kristalle von " $(\text{ET})_x(\text{CN})_y$ " (V 48). Durch Elektrokristallisation in Gegenwart von nBu_4NSCN bzw. nBu_4NOCN konnten keine ET-Salze mit SCN^- oder OCN^- gewonnen werden (V 49/50). Mit N_3^- wuchsen nur Dendriten oder sehr verwachsene schwarze Kristalle (V 39).

Elektrokristallisationen mit TlI/KI , AgI_2^- , $\text{Au}(\text{N}_3)_2^-$ und TlSCN/KSCN . In den verschiedenen $(\text{ET})_2\text{X}$ -Phasen (β , ξ , ι) sind Struktur und elektrische Eigenschaften direkt mit der Länge und Pearson-Weichheit der Anionen korreliert. Das I_3^- -Ion ist angeblich für die Ausbildung der (Hoch- T_C)-Phase im $\beta - (\text{ET})_2\text{I}_3$ zu lang. Die

unter 200 K auftretende inkommensurable Strukturmodulation könnte ihre Ursache in einer Anpassung der ET-Schicht an dieses Anion haben (42). Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde versucht " β -(ET) $_2$ TlI $_2$ " zu synthetisieren. Aufgrund des größeren Thalliumradius (77) im Vergleich zu Gold enthielte diese Verbindung ein längeres Anion als β -(ET) $_2$ I $_3$. Elektrokristallisationen mit vorgelegtem TlI, das durch Zugabe von Alkalijodiden und (18)-K-6 z.T. als TlI $_2^-$ in Lösung gebracht werden sollte, ergaben jedoch keine Kristalle in verschiedenen Lösungsmitteln (V 40/41). Eine TlI $_2^-$ -Komplexbildung fand so gut wie nicht statt, und/oder das I $^-$ bzw. TlI $_2^-$ wurde anodisch oxidiert. Analoge Versuche ein "(ET) $_2$ TlCl $_2$ " mit oxidationsstabilem Anion herzustellen schlugen ebenfalls fehl. Man erhielt stattdessen (ET) $_2$ Cl $_2$ (V 40/41, siehe oben). Auch mit Tl(SCN) $_2^-$ kristallisierten keine Kristalle (V 58). Die Anode verfärbte sich hier durch Tl-Abscheidung grau. Es mußte TlSCN als neutraler oder anionischer Kronenetherkomplex gelöst worden sein. In den Versuchen mit TlI und TlCl beobachtete man keine kathodische Reduktion einer Tl-Verbindung. Mit dem Au(N $_3$) $_2^-$ -Ion gelang es nicht Einkristalle einer β - oder ξ -Phase von (ET) $_2$ Au(N $_3$) $_2$ zu züchten. Das Anion wurde anodisch oxidiert (V 51/52). Mit dem im Vergleich zu AuI $_2^-$ etwas kürzerem AgI $_2^-$ wuchsen ebenfalls keine β -(ET) $_2$ AgI $_2$ -Kristalle (V 53-57). Es wurden keine röntgentauglichen Einkristalle erhalten. Die Analyse der Kristalle wies auf einen wesentlich höheren Anionanteil hin, als es der üblichen 2:1-Zusammensetzung entsprechen würde. Inzwischen wurde mit (ET) $_3$ Ag $_x$ I $_8$ ($x=6,4$) ein ET-Salz mit einem polymeren Anion publiziert (78). Einkristalle dieser Verbindung konnten auch nicht mit einem (R $_4$ N)AgI $_2$ -Leitsalz (R = Butyl) hergestellt werden, sondern nur mit dem Kronenethersalz [K((18)-K-6)]Ag $_4$ I $_6$.

3.6 ET - Radikalkationen - Salze mit tetraedrischen Anionen

Einige ET - Radikalkationen - Salze mit tetraedrischen Anionen wurden in den letzten Jahren publiziert : $(\text{ET})_2\text{ClO}_4(\text{TCE})_{0,5}$ (64), $(\text{ET})_2\text{ClO}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (64), $(\text{ET})_3(\text{ClO}_4)_2$ (55, 64), $(\text{ET})_2\text{ReO}_4(\text{THF})_{0,5}$ (64), $(\text{ET})_3(\text{ReO}_4)_2$ (55), $(\text{ET})_2\text{IO}_4(\text{THF})_{0,5}$ (64), $(\text{ET})_2\text{BrO}_4$ (79) und $(\text{ET})_2\text{InBr}_4$ (80). Die elektronischen Eigenschaften dieser Materialien reichen von halbleitend bis supraleitend. Allein das $(\text{ET})_2\text{ReO}_4$ geht bei 4,5 kbar in den supraleitenden Zustand ($T_c = 2 \text{ K}$) über (26). Dies wurde aber noch von keiner zweiten Forschergruppe bestätigt. Es fällt auf, daß nur harte Anionen zur Synthese verwendet wurden. Bei den β - Phasen steigt das T_c mit längeren und im Sinne von Pearson weicheren Anionen an. Deshalb wurde in dieser Arbeit versucht ET - Salze mit tetraedrischen Anionen unterschiedlicher Größe und Pearson - Weichheit zu synthetisieren. Mit den Au(III) - Ionen $\text{Au}(\text{N}_3)_4^-$ und AuBr_4^- konnten keine Einkristalle gewonnen werden (V 59/63). Das Tetraazidoauratanion zersetzte sich langsam in einer TCE - Lösung und führte nur zu einem schwarzen Niederschlag in der Elektrokristallisationszelle. Das Tetra-bromoauratanion oxidierte die ET - Moleküle augenblicklich bei der Vereinigung der ET - und Leitsalzlösungen. Der mikrokristalline Niederschlag bestand hauptsächlich aus $(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$. Weiche Übergangsmetallanionen mit unterschiedlicher Ladung kamen mit MoS_4^{2-} und ReS_4^- zum Einsatz (V 60/61). Elektrokristallisationen mit diesen Anionen führten aber zu schwarzen, brüchigen Anodenüberzügen, der im Falle des Thioperrhenats so stark mechanisch verspannt war, daß er nach dem Trocknen von selbst absprang. Für die Züchtung von Einkristallen eignen sich diese Anionen nicht, aber eventuell lassen sich mit Schwefel - Metallatomanionen leitende Filme herstellen. Die Elektrokristallisation mit dem im Vergleich zu den Au(III) - Anionen chemisch stabileren TlBr_4^- ergab schwarze Plättchen an der Anode und an den Glaswänden des Anodenraumes (V 63). Sie waren für Röntgenstrukturuntersuchungen zu stark verwachsen. Das Wachstum von Kristallen im Anodenteil der Zelle läßt auf anodische Zersetzung des Anions schließen. Frei werdendes Br_2 diffundierte von der Anode und oxidierte das ET im ganzen Anodenraum. Mit BF_4^- sollte ein wesentlich kleineres, hartes Ion zwischen die ET - Schichten eingebaut werden als die bisher verwandten tetraedrischen Anionen. Elektrokristallisationen mit dem Tetrafluoroboratanion ergaben in TCE ähnlich stark verwachsene, lamettaartige Plättchen wie sie mit Halogeniden erhalten wurden (V 65). In THF wuchsen nur schwarz - grüne Pusteln auf der Anode. Auf eine Fortsetzung dieser Versuche wurde verzichtet. Mit zu kleinen tetraedrischen Anionen lassen sich keine brauchbaren Einkristalle gewinnen.

3.7. ET - Radikalkationen - Salze mit komplexen Anionen

Mit dem planaren Thioquadratsäureion $C_4S_4^{2-}$ wurde noch einmal versucht, eine ET-Verbindung mit einem Anion, das Thiolgruppen enthält, zu synthetisieren. Mit $C_4S_4^{2-}$ wuchsen leider überhaupt keine ET-Radikalkationen-Salze (V 66/67). Nach der Synthese von $\zeta-(ET)_3(HgBr_3)_2$ hoffte man analoge ET-Verbindungen mit $HgCl_3^-$ bzw. HgI_3^- herstellen zu können. Der Einfluß von Kation-Anion-Wechselwirkungen in ET-Strukturen mit unterschiedlichen trigonal planaren Anionen sollte systematisch studiert werden. Wie oft bei ET-Radikalkationen-Salzen führte die Variation der Anionen zu grundsätzlich verschiedenen ET-Strukturen und hier auch zu unterschiedlich koordinierten Anionen.

$(ET)_4Hg_3Cl_8$. Ein ET-Salz mit einem trigonal planaren $HgCl_3^-$ -Ion konnte nicht erhalten werden. In THF oder THF/TCE kristallisierten bei den Elektrokristallisationen mit dem Leitsalz nBu_4NHgCl_3 (V 73/75) schwarze, verwachsene Stäbchen von $(ET)_4Hg_3Cl_8$ oder bei niedrigeren Leitsalzkonzentrationen vorwiegend grüne Stäbchen einer anderen Phase (V 74). Einkristalline schwarze Plättchen von $(ET)_4Hg_3Cl_8$ erhielt man durch Elektrokristallisation mit einem großen Überschuß $HgCl_2$ und durch die Zugabe von $PhCN$ (V 76/77). Die schönsten schwarzen Plättchen wuchsen bei der größten Leitsalzkonzentration mit der Zusammensetzung " $(nBu_4N)_{0,09}HgCl_{2,09}$ ". Die Stöchiometrie des Produktanions beträgt $Hg_3Cl_8 = HgCl_{2,67}$. Die schwarzen Plättchen besaßen die gleiche Elementarzelle wie das in (81) veröffentlichte $(ET)_4Hg_3Cl_8$. In dieser Literaturstelle wird nur erwähnt, daß die Verbindung durch Elektrokristallisation hergestellt wurde (32). Die Kristallstruktur von $(ET)_4Hg_3Cl_8$ wird sehr knapp beschrieben: Die ET-Schichten bestehen aus parallelen, dimerisierten ET-Molekülen mit kurzen S...S-Abständen (3,40 - 3,67 Å) in der ET-Schicht. Die ET-Paare besitzen einen kurzen S...S-Abstand (3,49 Å) und sind gegeneinander um 84° verkippt. Ketten von Chloromercuratanionen liegen zwischen den ET-Schichten. Zwei inkommensurable Untergitter treten in der Kristallstruktur (I 2/c) auf. Das Anionenuntergitter mit diffusen Bragg-Reflexen hat die Symmetrie I 2. $(ET)_4Hg_3Cl_8$ wird bei 1,8 K und unter einem Druck von 12 kbar supraleitend. Eine Neuuntersuchung dieser Substanz schien lohnend, weil es das erste supraleitende ET-Radikalkationen-Salz darstellt, das wahrscheinlich eine α - oder eventuell eine η -ähnliche Struktur mit zueinander verkippten ET-Molekülen besitzt. Aus dem vorliegenden Strukturbericht läßt sich weder die genaue ET-Anordnung (z.B. Stapelmodus) noch die genaue Natur der Anionen erkennen. Die eigene Strukturaufklärung ist noch nicht abgeschlossen.

(ET)₂HgI₃. In reinem THF oder MeCN ließen sich durch Elektrokristallisation mit ET und HgI₂/nBu₄NI (1:1) keine Kristalle gewinnen (V 78/81). Erst in THF/MeCN - oder MeCN/PhCl - Gemischen wuchsen schwarze Plättchen (max. 1,7 x 1,0 x 1,0 mm³) bzw. schwarze Stäbchen von (ET)₂HgI₃ (V 79/80/82). Versuche mit nBu₄NHgI₄ bzw. K₂HgI₄ (V 83/84) führten nicht zu einem ET-Salz mit tetraedrischem HgI₄⁻-Ion, sondern nur zu anodischer Oxidation des "überschüssigen" Jodids. Das Wachstum von ET-Verbindungen unterblieb vollständig. Die noch nicht ganz aufgeklärte Röntgenstruktur des (ET)₂HgI₃ weist auf eine tetraedrisch koordinierte Kette von HgI₃-Einheiten hin. Im (ET)₂HgI₃ gibt es keine voneinander isolierten trigonal planaren Hg-Anionen wie im ξ -(ET)₃(HgBr₃)₂.

ET - Radikalkationen - Salz(e) mit Silberrhodanidanion(en). Die Darstellung von (ET)₂[Ag(SCN)₂] - Einkristallen mit AgSCN und nBu₄NSCN in TCE gelang nicht. Elektrokristallisation mit AgSCN/KSCN und (18) - K - 6 führte zu schwarzen Plättchen, Nadeln und meistens zu Rauten (V 86 - 92). In reinem THF wuchsen keine schönen einkristallinen Rauten, aber in THF/MeCN - Gemischen. Aufgrund des hohen Silberanteils der Verbindungen muß es sich um ein komplexes oder polymeres Silberrhodanidanion handeln. Die Analysen lassen keinen Schluß zu, ob es sich um eine oder verschiedene Phasen mit unterschiedlicher Stöchiometrie handelt. Die Struktur der Anionen konnte noch nicht aufgeklärt werden. Die elektrische Leitfähigkeit der in CH₂Cl₂ gewachsenen schwarzen Rauten (V 87) beträgt $\sigma = 1$ S/cm und zeigt halbleitendes Verhalten.

3.8 Neue Radikalkationen - Salze: $(\text{TMTSF})_2\text{AuI}_2$ und $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$

$(\text{TMTSF})_2\text{AuI}_2$.

Synthese. Schwarze Whisker bzw. Plättchen dieser Verbindung wurden elektrochemisch synthetisiert (V 122 - 124). Sie ist das erste TMTSF - Radikalkationen - Salz mit linearsymmetrischem Anion und 2:1 Stöchiometrie wie die Bechgaard - Salze. Vorläufige Leitfähigkeitsuntersuchungen ergaben halbleitendes Verhalten. Die Struktur konnte noch nicht aufgeklärt werden. TMTSF - Salze wurden bisher vorwiegend mit oktaedrischen oder tetraedrischen Anionen hergestellt (21 - 24). Nur zwei andere TMTSF - Verbindungen mit linearen Anionen sind bekannt: $(\text{TMTSF})_2\text{SCN}$ und $(\text{TMTSF})(\text{Br}_3)_0,8$ sind halbleitend (21b). Die Strukturen dieser Verbindungen wurden nicht publiziert.

$(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$.

Synthese. Wirkte ein 1,3 - facher Überschuß von MoCl_5 auf TTF in MeCN ein, dann konnten würfelförmige, schwarze Einkristalle nur durch Umkristallisation des braunen Pulverniederschlages gewonnen werden (V 135). Ein 1:1 Molverhältnis von MoCl_5 und TTF führte dagegen zum langsamen Auskristallisieren von schwarzen Kristallnadeln (V 136).

Struktur. In der $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$ - Struktur alternieren zweidimensionale Schichten von TTF - Molekülen mit MoCl_6 - Anionenschichten in Richtung der b - Achse.

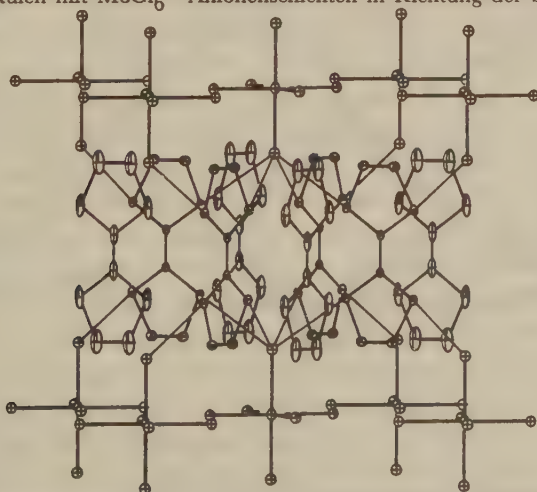


Abb. 43: Zweidimensionale Kation - und Anionenschichten im $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$. Sicht auf die ac - Ebene mit $\text{S} \cdots \text{Cl}$ - Abständen $\leq 3,7 \text{ \AA}$. 10% Ellipsoide.

Die TTF - Moleküle bilden symmetrische Fläche - über - Fläche - Stapel aus TTF - Trimeren mit kurzen S...S - Innerstapelabständen. Diese Trimere sind in der TTF - Schicht senkrecht zueinander angeordnet und durch kurze S...S - Abstände miteinander verbunden. Die einzelnen TTF - Moleküle sind unterschiedlich stark zwischen die MoCl_6 - Schichten eingespannt. In Abb. 43 sieht man deutlich, daß bestimmte TTF - Moleküle wesentlich größere und besonders in Richtung der b - Achse gestreckte thermische Ellipsoide besitzen. Diese TTFs besitzen keine kurzen S...Cl - Abstände.

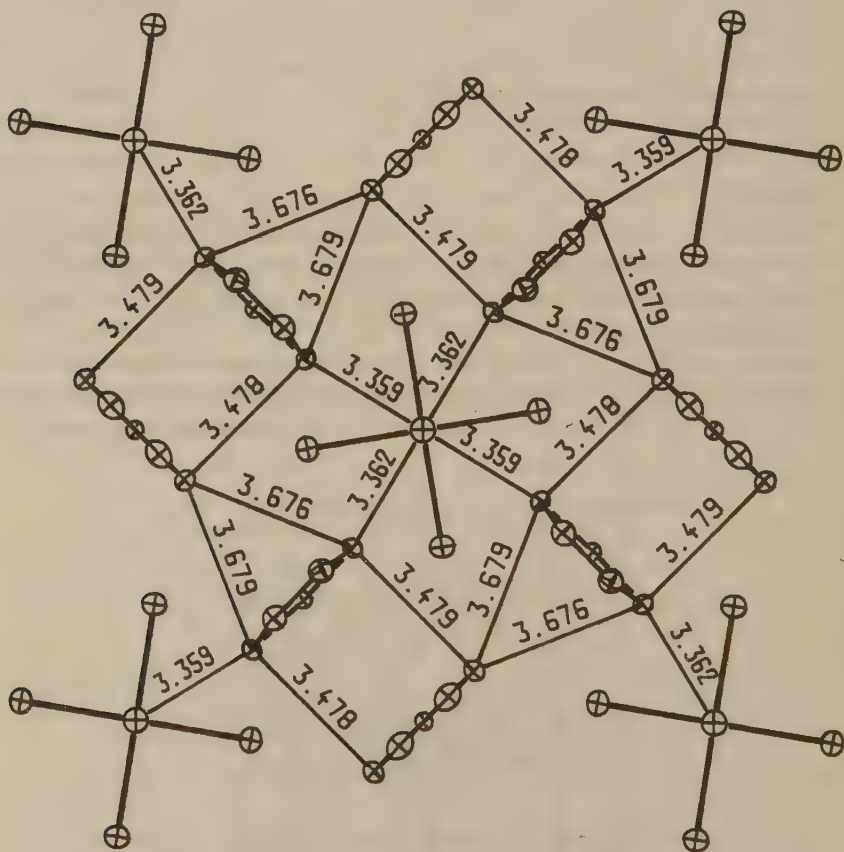


Abb. 44: Sicht auf die bc - Ebene des $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$ mit S...S - und S...Cl - Abständen $\leq 3,7 \text{ \AA}$ ($\Delta = \pm 0,002 - \pm 0,004 \text{ \AA}$). 50% Ellipsoide.

3.9 Einkristallzüchtung durch Elektrokristallisation.

Die elektrochemische Oxidation ist für die Suche nach metallischen Radikalkationen – Salzen besonders gut geeignet, weil sie die Kristallphasen mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit selektiert. Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften metallischer bzw. supraleitender organischer Radikalkationen – Salze ist es notwendig, Einkristalle von hoher Qualität herzustellen. Verunreinigungen und kristalline Unvollkommenheiten beeinträchtigen das supraleitende Verhalten erheblich. Die galvanostatisch durchgeführte Elektrokristallisation stellt heute die erfolgreichste Methode zur Züchtung von perfekten Einkristallen organischer Supraleiter dar. Sie bedarf der Anwendung eines genau geregelten, konstanten Stromes, der die löslichen Donor- bzw. Akzeptormoleküle oxidiert bzw. reduziert und so in ihre wenig löslichen Radikalkationen – Salze überführt. Arbeits- und Gegenelektrodenraum wurden durch eine oder zwei feinporöse Fritten getrennt, um kathodische Produkte von der Anode fernzuhalten. Falls keine leichter reduzierbaren Spezies anwesend waren, wurde das Tetraalkylammonium – Kation des Leitsalzes reduziert, z.B. nach $3 \text{ Bu}_4\text{N}^+ + 3 \text{ e}^- \rightarrow 3/2 \text{ Bu} - \text{Bu} + 3 \text{ Bu}_3\text{N}$ (82). Auf die Reinheit und Trockenheit der Reagenzien und Lösungsmittel sowie auf die äußeren Bedingungen (konstanter Strom, inerte Atmosphäre, Lichtausschluß) wurde besonderer Wert gelegt. Die Elektrokristallisation selbst weist bei Abwesenheit von anodischer Leitsalzoxidation eine Art Selbstreinigung auf, indem nur leitfähige Kristallphasen mit einem bestimmten Oxidationspotential und bestimmten Lösungseigenschaften ausgebildet werden (51). Beim $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ fand man T_c – Abweichungen von bis zu 0,3 K je nach Verwendung von unsublimierten oder sublimiertem TMTSF (83). Der höchste T_c – Wert (1,1 K) wurde mit nur einmal sublimiertem TMTSF erreicht. ET läßt sich jedoch nur unter Zersetzung sublimieren. Durch zwei- bis dreifache Umkristallisation in Toluol bzw. CHCl_3 erhält man jedoch genügend reines ET. Die gefundenen T_c – Breiten von bis zu 1 K bei den $\beta - (\text{ET})_2\text{X}$ – Supraleitern sind zum Teil auf Verunreinigungen durch anodische Zersetzung der Leitsalze (I_3^- , IBr_2^- , AuI_2^-) zurückzuführen. Die höchsten T_c – Werte beim $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ und $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ wurden bei den kleinsten, d.h. bei den Kristallen mit kürzester Elektrolysezeit gefunden. Potentiostatisch durchgeführte Elektrokristallisationen führten durchweg zu Kristallen minderer Qualität im Vergleich zur galvanostatischen Oxidation. Das lag an den nicht konstanten Wachstumsbedingungen der Kristalle durch schwankende und z.T. höhere Stromdichten ($> 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Deshalb und wegen weiterer Nachteile der potentiostatischen Methode (siehe unten) wurden fast alle Kristalle durch Elektrokristallisation mit konstantem Strom gewonnen. Das Kristallwachstum sollte langsamer als die Diffusionsvorgänge ablaufen. Bei zu kleinen Stromdichten ($< 0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) konkurrierten

jedoch Nebenreaktionen (z.B. Leitsalzoxidation) und die Diffusion von der Anode mit der Nukleation. Kristalle mit schlechter Qualität und geringe Stromausbeuten waren das Ergebnis. Die einfachste und oft anwendbare Methode optimale galvanostatische Kristallisationsbedingungen (bei 1–2 mMol/l Donor- und 1–5 mMol/l Leitsalzkonzentration) zu finden war, die Stromdichte langsam von kleinen Werten ($>0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) an zu steigern. Einkristalle konnten unter bestimmten Potentialverhältnissen und bei oxidationsstabilen Leitsalzen schon ab $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ wachsen. Das Erreichen des ersten Oxidationspotentials des ET erkannte man öfter am plötzlichen Wachstum von guten Einkristallen ab einem Schwellenwert, falls bei niedrigen Stromdichten keine oder nur verwachsene Kristalle auftraten. Die untere Grenze des "optimalen Stromdichte- bzw. Potentialfensters" für die Elektrokristallisation war dann erreicht. Hohe Stromdichten ($>5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) führten zu einem starken Massentransport im elektrischen Feld mit entsprechend ausgeprägten Vorzugsrichtungen des Kristallwachstums. Die Zahl der Kristallkeime und die Verwachsungen bzw. Gitterfehler stiegen mit zunehmender Stromdichte so stark an, daß ab ca. $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ immer weniger Einkristalle gewonnen werden konnten. Die Anode war schließlich nur noch mit sich gegenseitig störenden Mikrokristallen überzogen. Der Wert von $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ stellte daher im allgemeinen die obere Grenze des optimalen Stromdichtefensters dar. Die Kristalle wirkten selbst bei vollständiger Bedeckung der Anode noch als Elektroden. Sie wuchsen allerdings bei höherer Spannung des Galvanostaten. Der vergrößerte Spannungsabfall an der Anodenoberfläche bei Totalbedeckung mit Kristallen hatte seine Ursache in dem höheren Widerstand des organischen Materials im Vergleich zur ursprünglichen Pt-Oberfläche. Bei potentiostatisch durchgeführten Elektrokristallisationen führten hohe Anfangsströme oft zu einem unerwünschten Kristallkeimüberzug. Mit galvanostatischer Stromoxidation war es dagegen möglich, nach der Nukleation bei etwas erhöhter Stromdichte diese unter die vorher gefundene Schwellenstromdichte zu senken. Wie bei vielen Kristallisationsprozessen erfordert die Keimbildung wahrscheinlich auch hier eine große Übersättigung. Sind einmal Keime gebildet, kann das Kristallwachstum mit niedrigen Konzentrationen an oxidiertem Donor fortgesetzt werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen am ET / nBu_4NI_3 -System wurden von Dr. A. Lerf am Walther Meissner Institut durchgeführt (Vergleichselektrode: gesättigte Kalomelektrode, Potentialvorschub: 100 mV/S, Zusatz von Leitelektrolyt nBu_4NPF_6 in einer Konzentration von 0,1 Mol/l, Konzentration des ET bzw. nBu_4NI_3 : 10^{-3} Mol/l). Durch die Wahl des Lösungsmittels können die Oxidationspotentiale verschoben werden. Die Differenzen sind jedoch nicht sehr groß. Das erste Oxidationspotential des ETs (TCE: 0,55 V; THF: 0,74 V; PhCN: 0,54 V; CH_2Cl_2 : 0,52 V) und das des Trijodids (TCE: 0,45 V; THF: 0,35 V; PhCN: 0,50 V; CH_2Cl_2 : 0,27 V) liegen z.T. nahe beisammen. Das

zweite Oxidationspotential des ET (0,84 – 0,95 V) hat keine praktische Relevanz da bei Elektrokristallisationen nur maximal 30% des eingesetzten ETs oxidiert wurden und durch die niedrigen Stromdichten bei möglichst geringer Spannung dieses Potential kaum erreicht wurde. Die angewandten Lösungsmittel stabilisieren die Interhalogenide gegenüber dem wässrigen System (Ausnahme: TCE). Die Bildungskonstanten in MeCN betragen für I_3^- : $10^{6,7}$ und für Br_3^- : 10^7 und besitzen in anderen Lösungsmitteln ähnliche Größenordnungen (84). Es findet nur eine geringe Dissoziation zum Halogenid und Halogen statt. Bei nBu_4NI_3 entspricht der erste Oxidationsschritt wahrscheinlich einer Oxidation des I^- zu I_2 bzw. I_3^- und der zweite Oxidationsprozess einer Oxidation des Trijodids zum Jod. Bei den Elektrokristallisationen mit I_3^- könnte somit unter den üblichen Bedingungen (1 – 2 mMol/l ET, 1 – 10 mMol/l nBu_4NI_3) auch das freie Jodid bzw. das Trijodid oxidiert worden sein. Eine Absenkung des ersten ET-Potentials und eine Anhebung des Trijodid-Potentials könnte die Bildung von Jod verhindern. Durch eine Änderung der Konzentrationen lassen sich die Potentiale jedoch nur wenig verschieben bzw. führen zu unerwünschten Effekten. Die Nernstsche Gleichung gibt die Abhängigkeit des Potentials E einer Halbzelle von der Konzentration der oxidierten und reduzierten Form an: $E = E_0 + 0,059/n \lg(c_{ox}/c_{red})$. Eine Erhöhung der ET-Konzentration ist wegen dem Erreichen der Sättigungskonzentration in organischen Lösungsmitteln bei 1 – 3 mMol/l nicht möglich. Oxidiertes ET liegt fast nicht in freier Form vor, sondern wird sofort in den Kristall eingebaut und damit dem Gleichgewicht entzogen (Ausnahme PhCN als Lösungsmittel und schlecht kristallisierende ET-Salze, z.B. mit BF_4^-). Das gleiche gilt für entstandenes I_2 . Dieses oxidiert das ET chemisch und fördert so das Wachstum der vorhandenen Kristallkeime. Freies Jod bzw. Brom bei den Elektrokristallisationen mit Interhalogeniden würde zu einem Produktniederschlag in der ganzen Zelle führen. Das war während den Elektrokristallisationen mit I_3^- , I_2Br^- und IBr_2^- nicht der Fall. Eine Ausnahme stellen Elektrokristallisationen in PhCN dar, denn in diesem Lösungsmittel sind ET-Salze relativ leicht löslich. Das Trijodidpotential läßt sich durch eine Verringerung der nBu_4NI_3 -Konzentration bis z.B. 10^{-5} Mol/l etwas anheben. Aber in so verdünnten Leitsalzlösungen wachsen keine guten Einkristalle.

Die Leitsalzoxidation konnte bei der Elektrokristallisation von $\beta-(ET)_2AuI_2$ durch niedrige Stromdichten ($< 1 \mu A$) verhindert werden (vgl. Seite 12). Lange Elektrokristallisationszeiten bei gleichzeitiger anodischer Oxidation des Leitsalzes führten bei gemischten Interhalogeniden (I_2Br^- , IBr_2^-) und beim AuI_2^- zu einem Gemisch von Anionen verschiedener Zusammensetzung im Kristall. Schon der Einbau von Spuren der entstandenen anionischen Nebenprodukte kann die Supraleitung unterdrücken (V 14). Die potentiostatische Oxidationsmethode ist wegen der möglichen

Verunreinigung durch die Referenzelektrode mit Vorsicht anzuwenden.

Die beste Elementaranalyse ist keine Garantie für das tatsächliche Auftreten von Supraleitung in einer Verbindung (V 14). Am besten erntet man die Kristalle sofort nach ein bis zwei Tagen. Das Problem dabei war auch größere, reine Kristalle zu gewinnen. Die notwendigen bzw. empfehlenswerten Konzentrationen unterscheiden sich von Verbindungsklasse zu Verbindungsklasse. Bei Elektrokristallisationen mit Interhalogenid- und Goldanionen empfiehlt es sich hohe Donor und Leitsalzkonzentrationen (>2 bzw. 4 mMol/l) einzusetzen. Nur dann wuchsen schön ausgebildete Einkristalle. In der Nähe der Anode darf kein Konzentrationsgradient entstehen, wie es bei niedrigen Konzentrationen der Fall war. Leitsalzkonzentrationen im 10 mMol/l -Bereich und höher sind zwar möglich, werfen aber neue Probleme auf: Die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts mit höheren freien Halogenkonzentrationen kann zur chemischen Oxidation des Donors mit Niederschlagsbildung führen. Außerdem werden die Lösungen bei Trihalogeniden völlig undurchsichtig und das Kristallwachstum kann nicht mehr von außen beobachtet werden. Die optische Verfolgung und entsprechende Steuerung des Kristallwachstums bis zum richtigen Erntetermin ist aber oft unentbehrlich und kann die Zahl der notwendigen Elektrokristallisationen erheblich reduzieren. Das Ideal ist dabei innerhalb von wenigen Tagen eine genügende Zahl von optimalen Einkristallen für verschiedene Zwecke (Röntgenographie, physikalische Untersuchungen und Elementaranalysen) aus einem Ansatz zu gewinnen. Nur die Elektrokristallisation mit konstantem Strom ermöglicht eine gute Überwachung des Kristallwachstums. Für die Röntgenographie bedurfte es relativ kleiner, einwandfrei gewachsener Kristalle, die schon nach 1–3 Tagen (bei $0,5 - 1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$) geerntet werden mußten. Für die physikalischen Messungen mußten größere Kristalle (z.B. min. $1 \times 0,5 \times 0,3 \text{ mm}^3$) mit gut kontaktierbaren Flächen und erkennbarer Kristallform für entsprechende Orientierungen (z.B. im Magnetfeld) gezüchtet werden. Dies wurde oft durch ein oder zweimaliges, vorsichtiges Herausnehmen des Kristallansatzes aus der Lösung und Entfernen nicht so gut gewachsener Kristalle unter dem Mikroskop erreicht. Diese gezielte Abnahme unbrauchbarer Kristallkeime hat sich trotz bestehender Bedenken (Störung des Kristallwachstums, Wachstum anderer Phasen etc.) meist als sehr förderlich für die Züchtung guter Einkristalle bewährt.

Auch beim TMTSF tauchte das Problem der Leitsalzoxydation auf. Obwohl das Dijodoaurat anodisch oxidiert wurde, wuchs zumindest analysenreines $(\text{TMTSF})_2\text{AuI}_2$ (V 122–124). Entstehendes Trijodid wurde hier nicht selektiv eingebaut wie beim $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ und $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$. TMTSF und TTF besitzen weniger positive Oxidationspotentiale (in Volt gegen Kalomelektrode in MeCN): TTF (0,27/0,64); TMTSF (0,35/0,59) (85).

Elektroden. Die besten Resultate wurden mit zick - zack - förmigen polykristallinen Platindrähten (0,5 oder 1,0 mm $\varnothing$) erzielt. Platin ist als chemisch relativ inertes Material anderen Metallen vorzuziehen. Es wurde nie eine Reaktion des Pt mit den eingesetzten Leitsalzanionen beobachtet. Gold - und Silberelektroden können dagegen mit Halogenid - und anderen Anionen zu Komplexen abreagieren. Durch den ungleichmäßigen Potentialverlauf und die verschieden aktiven Oberflächenpositionen der mechanisch verbogenen Pt - Drähte wuchsen bei niedrigen Gesamtstromdichten weniger Einkristalle als an den geraden Platindrähten oder Platinblechen. Bei höheren Gesamtstromdichten ($>1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) erhielt man eher eine gleichmäßige Nukleation über den ganzen Draht.

Lösungsmittel für die Elektrokristallisation. Die organischen Donoren und die Alkylammoniumleitsalze sollten nach Möglichkeit in einer Mindestkonzentration von 10^{-3} Mol/l im organischen Lösungsmittel vorliegen. TTF ist in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich. Mit TMTSF arbeitet man am besten in CHCl_3 bzw. CH_2Cl_2 . Das ET ging in 1,1,2 - TCE, THF, PhCl und PhCN ausreichend in Lösung. Untauglich für Elektrokristallisationen sind unpolare Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und andere (aromatische) Kohlenwasserstoffe. Man erhält Leitsalzlösungen mit engen Ionenpaaren, die den elektrischen Strom nicht leiten. Bei Elektrokristallisationen unter Verwendung von KSCN/AgSCN, TlCl/KCl und (18) - K - 6 als Komplexbildner reichten dagegen schon geringe Mengen von gelöstem ET aus, um Einkristalle wachsen zu lassen. Die Lösungsseigenschaften waren jedoch nicht das einzige Kriterium für die Wahl des Lösungsmittels. 1,1,2 - TCE und THF werden erfahrungsgemäß gerne in ET - Strukturen eingebaut, die nicht so dicht gepackt sind wie z.B. die β - Phasen. Organische Radikalkationen - Salze mit inkorporiertem Lösungsmittel können zwar wie das $(\text{ET})_2\text{ClO}_4(\text{TCE})_{0,5}$ (25) bis zu tiefsten Temperaturen (1,4 K) metallisch bleiben, aber für das Auftreten von Supraleitung sind die relativ ungeordneten Lösungsmittelmoleküle nicht förderlich. Auch die Wachstumsbedingungen (Löslichkeiten etc.) können durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Das Wachstum bestimmter Phasen oder Kristallformen läßt sich manchmal durch die Wahl des Lösungsmittels steuern.

4. Beschreibung der Versuche

4.1 Allgemeine Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden in mit Caroscher Säure ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) bzw. Königswasser gereinigten und bei 150°C ausgeheizten Schlenkgefäßen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei den Donor- und Leitsalzdarstellungen sowie bei der Einkristallgewinnung kamen nur hochreine (käufliche) Lösungsmittel (puriss. p.a., p.a. oder suprapur) und Ausgangsverbindungen zum Einsatz. Alle hergestellten Verbindungen wurden mindestens zweimal umkristallisiert. Die Lösungsmittel wurden unter Stickstoff über scharf getrockneten Molekularsieben (300°C , 10^{-4} Torr) aufbewahrt.

4.2 Durchführung der Elektrokristallisationen

Es wurden H-förmige Elektrokristallisationszellen (max. 50 ml Gesamtvolumen) mit ein oder zwei engporigen Keramikfritten (G4) zwischen Anoden- und Kathodenraum verwendet. Die ausgeheizte Elektrolysezelle ließ man unter N_2 -Begasung abkühlen und beschickte sie mit dem Donor und dem Leitsalz. Nach der Zugabe des Lösungsmittels (meist 25 ml) sorgte man durch gelindes Erwärmen ($<40^\circ\text{C}$) für die Lösung der Substanzen bzw. die Sättigung der Lösung mit ihnen. Zur Donorsparnis kann dieser nur in den Anodenraum gegeben werden. Nach dem Einführen und Fixieren der Elektroden wurde die Zelle luftdicht verschlossen. Die Elektrokristallisationen erfolgten im Dunkeln und bei Raumtemperatur bzw. thermostatisiert bei 20°C auf einer erschütterungsfreien Unterlage. Es wurden Galvanostaten der Firma Knick (Modell J 44) verwendet.

4.3 Methoden und Probleme der Analysen

Die C,H-, N- und S-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt. Bei sehr kleinen Substanzmengen (Einkristalle) wurden die Analysen von Dr. F. Pascher, mikroanalytisches Laboratorium Bonn, durchgeführt. Für die Metallanalyse stand seit 1986 ein Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES, Instruments SA) zur Verfügung. Die Analyse von Einkristallen war in der Regel nur sinnvoll, wenn die Kristalle sofort nach der Elektrokristallisation direkt von der Anode geerntet wurden. Von der Anode abgefallene Kristalle wurden selten analysiert, weil

sie bei gesättigten Lösungen mit nicht gelöstem oder wieder ausgefallenem Donor bzw. Leitsalz verunreinigt waren. Manche Kristallarten lösten sich schon beim Abschalten des Stromes und damit erst recht nach der Ablösung von der Anode in der Elektrolytlösung auf. Andere Kristalle wurden durch längeres Waschen mit reinem Lösungsmittel angelöst. Erhitzen der Waschflüssigkeit zur schnelleren Entfernung von anhaftenden Donor- oder Leitsalzspuren war auch nicht durchführbar: Die Kristalle lösten oder zersetzten sich. Vor der Elementaranalyse erfolgte unter dem Mikroskop die Abtrennung geeigneter Kristalle für die Elementarzellenbestimmung, die Röntgenstrukturaufklärung und die physikalischen Messungen. Für diese Untersuchungen benötigte man eine ausreichende Zahl von guten Einkristallen - möglichst aus einem Ansatz. Wenn die Analyse eines anderen Elementes nicht wichtiger war, wurde als erstes der Schwefelgehalt bestimmt. Hierzu wurden nur 2 mg benötigt. Für C-, H- oder andere Analysen konnte es vorkommen, daß nicht mehr genügend Substanz von einem Ansatz bzw. einer Phase vorhanden war. Die komplette Strukturbestimmung führte jedoch oft zur schnelleren Ermittlung der Stöchiometrie als die Elementaranalysen. Bei vielen Versuchen ergab sich eine weitere Schwierigkeit für die Analyse: Während der Elektrokristallisation mußten immer wieder Kristalle rechtzeitig geerntet werden, einerseits um sicherzustellen, daß die Kristalle bei längerer Elektrolysezeit nicht plötzlich von Zwillingen überwachsen waren oder sich in ihrer Qualität durch Verunreinigungen verschlechterten. Andererseits mußte den verschiedenen Anforderungen an die Kristallgröße für die Röntgenographie bzw. die physikalischen Messungen Rechnung getragen werden. Die Unterbrechung der Elektrokristallisation führte manchmal zum Wachstum anderer Phasen, die bei gleicher Zusammensetzung nur röntgenographisch indentifiziert werden konnten.

Zur Minimierung von Substanzverlusten wurde folgendermaßen vorgegangen: Die unter dem Mikroskop geernteten Kristalle wurden mehrmals in einer Glaspetrischale mit ca. 1 ml des bei der Elektrokristallisation verwendeten Lösungsmittels gewaschen. Anschließend wurden sie unter Verwendung einer 2 ml Pipette aufgesaugt und mit wenig Lösungsmittel in eine Gelatinekapsel passender Größe überführt. Die Kristalle konnten unter dem Mikroskop auch direkt von der Anode in die Kapsel eingebracht und in dieser mit organischem Lösungsmittel gewaschen werden, indem man die Kapsel verschloß und einige Male vorsichtig umdrehte. Das Lösungsmittel wurde dann abpipettiert. Die getrockneten Kristalle waren in Gelatinekapseln leicht hantierbar und zeigten keine Verunreinigungen. Kristalle, die in solchen Kapseln mit wenig Silikonfett fixiert bzw. orientiert waren, wurden auch für physikalische Messungen (T_c , Magnetfeldabhängigkeiten) verwendet.

4.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der Donoren bzw. Donorsalze erfolgte nach Literaturvorschriften: TTF (86); $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ (87); $(\text{TTF})\text{ClO}_4$ (88); $(\text{TTF})\text{Cl}_2$ (89); TMTSF (90); ET (91). Das zur Synthese des TMTSF benötigte H_2Se wurde aus aluminothermisch dargestelltem Al_2Se_3 (92) entwickelt.

Ausgangsmaterialien für die Gewinnung aller Mo(II)Clustersalze waren $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4$ und $(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_4$ (Merck). Der reine Chlorcluster wurde aus einem 5:1 Gemisch von elementarem Molybdän (Merck) und MoCl_5 (Merck) bei 600°C hergestellt (93). $(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{I}_4$ wurde aus einer Schmelze von $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4$ in LiI gewonnen (93). $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (94) synthetisierte man aus $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4$ und nBu_4NCl (Fluka) in Ethanol (Ausbeute 93%). Die Umsetzung von $\text{Na}_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{CH}_3\text{O})_6$ (95) mit der sechsfach äquimolaren Menge wässriger HJ (57%) und der zweifach äquimolaren Menge nBu_4NI in Ethanol ergab $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$ (Ausbeute 93,2%). $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ (94) erhielt man durch Lösen des $(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_4$ in einer 1:5 Mischung von DMSO und Ethanol und anschließender Fällung mit Et_4NBr (Ausbeute 81%). $\text{nBu}_4\text{NNi}(\text{dmit})_2$ wurde aus $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ hergestellt (96).

nBu_4NI_3 , $\text{nBu}_4\text{NBrI}_2$ und $\text{nBu}_4\text{NBr}_2\text{I}$ kristallisierten beim Erkalten heißer ethanolischer Lösungen der entsprechenden Mengen des Halogens und des Tetra-butylammoniumhalogenids aus (97). Mit letzteren kann bei Elektrokristallisationen auch direkt die Elektrolytlösung zubereitet werden. $\text{nBu}_4\text{NAuI}_2$, $\text{nBu}_4\text{NAuBr}_2$, $\text{Et}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$ und $\text{nBu}_4\text{NAuBr}_4$ wurden von elementarem Gold (Fluka) ausgehend nach (98) synthetisiert. Aus $\text{nBu}_4\text{PAu}(\text{N}_3)_4$ entstand durch Stehen an diffusem Tageslicht $\text{nBu}_4\text{PAu}(\text{N}_3)_2$ (99). $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ erhielt man durch Versetzen einer methanolischen Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (100), mit der zweifach äquimolaren Menge nBu_4NOH (25%ige Lösung in MeOH, Fluka). Nach dem Abziehen des Methanols im Vakuum wurde das Produkt aus dem verbleibenden Öl mit einer 1:20 Mischung von Methanol und THF kristallisiert. $\text{nBu}_4\text{NReS}_4$ wurde durch Einleiten von H_2S in eine alkalische Lösung von Re_2O_7 (Alfa) dargestellt (101). TICl , TIBr , TII und TISCN wurden aus TINO_3 -Lösungen analog wie in (102) und $\text{nBu}_4\text{NTIBr}_4$ nach (103) hergestellt. AgSCN und AgI wurden aus wässriger AgNO_3 -Lösung mit KSCN bzw. NH_4I gefällt (104). Das Kaliumsalz der Thioquadratsäure $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4$ H_2O wurde von Frau C. Roth (Arbeitskreis Prof. Dr. E. Amberger) zur Verfügung gestellt. Durch Umsetzung mit Ph_4AsCl (105) erhielt man daraus die wasserfreie Verbindung $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{C}_4\text{S}_4$. nBu_4F , nBu_4Cl , nBu_4Br , Et_4NBr , nBu_4I , nBu_4BF_4 , nBu_4Br_3 , nBu_4SCN , HgBr_2 und HgI_2 wurden von der Firma Fluka bezogen.

4.5 Physikalische Messungen

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR: Perkin - Elmer Modell 421 ($200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)

^1H - NMR: JOEL FX 90 Q

UV - Vis: Perkin - Elmer Modell 555 ($900 - 280 \text{ nm}$)

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) ; die Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert.

Röntgenstrukturanalyse: ENRAF - NONIUS CAD4.

ORTEP - Zeichnungen wurden mit einer von Dr. Ulrich Wagner modifizierten Fassung des Oak Ridge Thermal Ellipsoide Programm auf einem Hawlett Packard Plotter Modell 7470A durchgeführt.

Am Walther Meissner Institut für Tieftemperaturforschung fanden folgende Messungen statt:

Elektrische Leitfähigkeit: Vierkontaktmethode.

Sprungtemperatur (T_c): Supraleitendes Quantenmagnetometer (SQUID).

4.6 Versuche

Bei den Elektrokristallisationen werden zweierlei Ausbeutearten angegeben. Der Prozentsatz bei "Ausbeute" gibt das stöchiometriebereinigte Molverhältnis der gefundenen Produktmenge zur eingesetzten Donormenge an. Die "Stromausbeute" gibt Auskunft, welcher Prozentsatz der geflossenen Strommenge tatsächlich zur Oxidation des Donors und damit zur gefundenen Produktmenge geführt hat.

Berechnung der Stromausbeute:

Geflossene Ladung: $Q = I \times t \text{ (As)}$

Mole oxidierten Donormoleküle: $n = Q/F = Q/96485 \text{ (Mol)}$

Theoretische Mole Produkt: Je nach Stöchiometrie sind obige Mole durch die Zahl der formal einfach oxidierten Donormoleküle pro Formeleinheit zu teilen, z.B. $(\text{ET})_2\text{BrI}_2$ durch Faktor 1 und $\xi - (\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ durch Faktor 2.

Stromausbeute: $\text{Gef. Produktmenge (g)} \times 100 / \text{Theoret. Mole Produkt} \times \text{MG (g)}$

Verwendete Abkürzung für Elektrokristallisation: EK.

4.6.1 ET - Radikalkationen - Salze mit linearen Anionen

Versuche 1 - 7

Zweck: Einkristalle von $\beta - (ET)_2I_2Br$

Tabelle 4 : Elektrokristallisation von $\beta - (ET)_2I_2Br$

Nr.	Einwaage						i	t	Lsm.	EK ¹
	ET (384,7)			Et ₄ NBrI ₂ (464,0)						
	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu A/cm^2$)	(d)	(ml)	
V 1	101,1	0,263	2,7 ²	463,0	1,000	33,3	-	-	TCE(30)	-
V 2	11,4	0,030	1,2	87,8	0,189	7,6	4,0	4	TCE(25)	-
V 3	11,4	0,030	0,9	90,0	0,194	5,5	1,0	6	TCE/CH ₂ Cl ₂ (10/25)	(+)
V 4	21,5	0,056	2,4	29,7	0,064	2,8	10,0	1,7	TCE/THF (3/20)	+
V 5	19,5	0,051	2,0	24,0	0,052	2,1	1,0	13	THF(25)	+
V 6	26,0	0,068	2,7	200,0	0,431	17,2	2,0 1,0 0,5	6,5 6	THF(25)	+ ++ -
V 7	24,0	0,062	2,5	90,0	0,194	5,5	5,0	7	PhCN(25)	(+)

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

² gesättigte Lösung mit Bodenkörper.

Ergebnisse:

V 1 : In TCE fällt sofort ein schwarzer Niederschlag aus.

Ausbeute: 135,0 mg (93%).

Analyse : Ber. C 21,78 H 1,46 $\beta - (ET)_2I_2Br$ (1103,1)

Analyse : Gef. C 22,51 H 2,15 C₂₀H₁₆BrI₂S₁₆

V 2 : Nach der Vereinigung der in jeweils 12,5 ml TCE gelösten Ausgangsmaterialien fiel trotz der geringeren Konzentrationen als in V 1 innerhalb von zwei Stunden ein schwarzer, glitzernder, mikrokristalliner Niederschlag aus.

Ausbeute: 16,0 mg (98%).

Analyse : Gef. C 15,02 H 1,30

- V 3 :** Weniger Niederschlag als in V 1.
EK: wenige schwarze Plättchen und verzerrt sechseckige Platten.
- V 4 :** Nur noch sehr wenig Niederschlag.
EK: schwarze dünne Plättchen, die leicht von der Anode abfallen.
Ausbeute: 12,4 mg (40%); Stromausbeute: 75%.
Analyse : Gef. C 21,70 H 1,69 Sehr gute C,H - Analyse.
- V 5 :** EK: Schwarze Plättchen ($2,0 \times 1,0 \times 0,1 \text{ mm}^3$).
 T_C - Messung: nicht supraleitend bis 1,2 K ($p = 0$ bzw. 1,5 kbar).
Ausbeute: 10 mg (36%); Stromausbeute: 78%.
- V 6 :** EK ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): keine Kristalle. Nach schrittweisem Erhöhen der Stromstärke um Zehntel - $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ wuchs bei $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nur ein einziger, perfekter Einkristall.
EK ($2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): viele, z.T. verwachsene, schwarze Plättchen.
Ausbeute ($2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): 4,9 mg (1%); Stromausbeute: 38%.
- V 7 :** EK: Erst ab $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ schwarze, sechseckige Plättchen ($\text{max. } 3,5 \times 2,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$).
Ausbeute: 5,1 mg (15%); Stromausbeute: 15%.

Versuche 8 - 15

Zweck: Einkristalle von $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$

Ergebnisse: (Tabelle 5)

- V 8 :** Schwarzer, mikrokristalliner Niederschlag, keine Anodenkristalle.
Ausbeute: 9,9 mg (63%).
Analyse : Ber. C 22,75 H 1,53 $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$ (1056,1)
Analyse : Gef. C 23,17 H 1,74 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{I}_1\text{S}_{16}$
- V 9 :** EK: verwachsene, schwarze Plättchen.
- V 10 :** EK ($2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): sechseckige, schwarze Platten. Kristallwachstum nur über $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, bis $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nur fasrige Blättchen.
 T_C - Messung: Volumensupraleiter ($T_C = 1,7 \text{ K}$).
Ausbeute: 5 mg (5,6%); Stromausbeute: 41%.

V 11 : EK: Bis $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nur stark verwachsene, schwarze Kristalle ohne erkennbare Form an verschiedenen Elektroden (Pt - Draht 1,0 mm $\varnothing$, Pt - Blech 0,1 mm, Au - Draht 1,0 mm $\varnothing$).

V 12 : EK: Nur filzige Kriställchen bis $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabelle 5 : Elektrokristallisation von $\beta - (\text{ET})_2\text{IBr}_2$

Nr.	Einwaage			nBu ₄ NBr ₂ I (529,2)			i	t	Lsm.	EK ¹
	ET (384,7)			(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(d)	(ml)	
V 8	11,4	0,030	1,2	87,7	0,166	6,6	1,0	3	TCE/CH ₂ Cl ₂ (12,5/12,5)	-
V 9	20,0	0,052	1,0	27,5	0,052	1,0	1,0	6	THF(50)	-
V 10	65,5	0,170	2,7 ²	121,7	0,230	4,6	2,0	6,5	THF(50)	+
V 11	30,1	0,078	1,6	120,1	0,227	4,5	1,0/1,5	18	THF(50)	-
V 12	17,1	0,045	1,8	115,3	0,218	8,7	1,0/1,5	5	THF(25)	-
V 13	18,0	0,047	1,2	108,6	0,205	5,1	2,0/1,0	14	PhCN(40)	+
V 14	36,7	0,095	2,1	193,4	0,365	8,1	1,5/1,0	11	PhCN(45)	+
V 15	35,0	0,091	2,3	195,2	0,369	9,2	1,0	6	PhCl(40)	(+)

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle. ² gesättigte Lösung mit Bodenkörper.

V 13 : EK: Keine Kristalle bis $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Eintägige EK bei $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und Stromerniedrigung auf $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ führte zum Wachstum länglicher, z.T. miteinander verwachsener Blättchen (max. $4,7 \times 1 \times 0,1 \text{ mm}^3$).

V 14 : EK: Bis $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ keine Kristalle. Eintägige EK mit $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und 10 Tage mit $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ergaben schwarze, z.T. verwachsene Blättchen (max. $7 \times 1 \times 0,2 \text{ mm}^3$).

T_c - Messung: Spur von Supraleitung bei 1,7 K unter Normaldruck.
Ausbeute: 4,8 mg (9,5%); Stromausbeute: 46%.

Analyse : Ber. C 22,75 H 1,53 S 48,51

Analyse : Gef. C 22,97 H 1,44 S 48,50.

V 15 : Innerhalb von 0,5 h fiel ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag aus.
EK: Dichter Ansatz von bis zu 3 mm langen, dünnen, sechseckigen Blättchen.

V 16 :

Zweck: Einkristalle von $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ nach elektrochemischer Darstellung von $\text{nBu}_4\text{NAuI}_2$

Einwaage: 26,9 mg = 0,070 mMol = 2,3 mMol/l ET
36,1 mg = 0,098 mMol = 3,3 mMol/l nBu_4NI

Lösungsmittel: 30 ml TCE

Durchführung: Ein Golddraht wurde in 20 ml reiner nBu_4NI Lösung für 47 h bei $28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ anodisch oxidiert (theoret. notwendige Ladungsmenge bzw. Elektrolysezeit: $Q = F \times n = 96485 \text{ As} \times 0,05 \text{ mMol} = 4,824 \text{ As}$; $t = Q/I = 4,824 \text{ As}/28 \mu\text{A} = 47,8 \text{ h}$). Erst jetzt wurde das ET in 10 ml TCE zu der hellgelben Anodenlösung gegeben. Die Anode wurde öfters von Whiskern und allzu dünnen Blättchen befreit.

Ergebnis:

EK ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 3 d): nach 3 d wuchsen plötzlich schwarze, dünne Blättchen.

EK ($0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 15 d): schwarze Plättchen mit vielen Stufen (max. $2,5 \times 0,8 \times 0,1 \text{ mm}^3$) und stäbchenförmige Kristalle. Ausbeute: 11,9 mg.

V 17 :

Zweck: Einkristalle von $\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$ analog V 16, aber EK mit höheren Konzentrationen (gesättigte ET Lösung) und Stromdichten.

Einwaage: 29,7 mg = 0,077 mMol = 3,9 mMol/l ET
38,4 mg = 0,104 mMol = 5,2 mMol/l nBu_4NI

Lösungsmittel: 20 ml TCE

Durchführung: analog V 16

Ergebnis: EK ($2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 3 d): schwarze Stäbchen ($0,9 \times 0,25 \times 0,1 \text{ mm}^3$).

Röntgenstrukturaufklärung: $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$.

T_c - Messung: keine Spur von Supraleitung bis 1,2 K ($p = 0 \text{ kbar}$).

V 18 :

Zweck: Einkristalle von $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{1-x}(\text{AuI}_2)_x$ ($x < 4\%$)

Einwaage: 20,65 mg = 0,054 mMol = 2,2 mMol/l ET
160,30 mg = 0,257 mMol = 10,3 mMol/l nBu_4NI_3
6,92 mg = 0,010 mMol = 0,4 mMol/l $\text{nBu}_4\text{NAuI}_2$

Lösungsmittel: 25 ml THF

Ergebnis: EK ($0,5/1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; $0,25/0,34 \text{ V}$; 3 d): keine Kristalle.

EK ($1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; $0,45 \text{ V}$; 10 d): viele Stäbchen ($1 \times 0,3 \times 0,2 \text{ mm}^3$).

ICP - Analyse (4,66 mg Einkristalle): 0,12% Au - Gehalt.

Analyse und Struktur: $\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$

T_c - Messung: Supraleiter ($T_c = 0,67 \text{ K}$) unter Normaldruck.

Versuche 19 - 26 :

Zweck: Einkristalle von $\beta - (ET)_2AuI_2$

Tabelle 6 : Elektrokristallisation von $\beta - (ET)_2AuI_2$

Nr.	Einwaage			nBu ₄ NAuI ₂ (693,3)			i	U	t	Lsm.	EK ³
	ET (384,7)			(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu A/cm^2$)	(V)	(d)		
V 19	30,7	0,080	2,7	55,4	0,080	3,2	1,0		3	TCE	(+)
							0,5		3		++
V 20	24,0	0,062	2,5	119,4	0,172	6,9	2,0		5	TCE	-
							2,0 ¹		6		(+)
V 21	19,0	0,049	2,5	57,2	0,083	4,1	2,0		6	TCE	-
V 22	26,5	0,069	2,3	100,6	0,145	4,8	0,5	0,82	13	TCE	++
							0,3	0,61	21		+
							1,0	1,24	15		+
V 23	15,0	0,039	1,6	40,0	0,058	2,3	0,5	0,61	19	TCE	-
V 24	21,0	0,055	0,5	66,4	0,096	9,6	1,0		2	TCE ²	-
V 25	35,6	0,093	2,1	113,1	0,163	3,6	0,8 ¹		3	THF	(+)
							0,5 ¹		4		(+)
							2,0 ¹		9		-
V 26	24,6	0,064	2,6	117,0	0,169	6,8	0,5	0,27	4	THF	(+)
							1,0	0,52			(+)

¹ Au - Anode (Draht; 0,5 mm $\varnothing$). ² 1,1,1 - TCE; ansonst immer 1,1,2 - TCE. ³ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle: - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

Ergebnisse:

- V 19 :** EK ($1 \mu A/cm^2$): β - Kristallkeime und rosettenartige Kristalle.
EK ($0,5 \mu A/cm^2$): mit guten β - Kristallkeimen weiterelektrolysiert; dicke Stäbchen ($1,6 \times 0,5 \times 0,4 \text{ mm}^3$).
 T_c - Messung: Stäbchen supraleitend bei 3,5 K unter Normaldruck.
- V 20 :** EK (Pt - Anode): schwarze, dünne Blättchen, auf denen sich z.T. Goldkörner abschieden; Kathode dicht mit Goldpunkten überzogen.
Ausbeute: 2,5 mg (5,1%); Stromausbeute: 19%.
EK (Au - Anode): dünne Blättchen, die sofort abfallen.
Analyse: Ber. C 19,69 H 1,32 $\beta - (ET)_2AuI_2$ (1220,2)
Analyse: Gef. C 20,09 H 1,70 $C_{20}H_{16}Au_1I_2S_{16}$

- V 21 :** EK: rosettenförmige Kristalle, die sich in heißem THF lösen; Kristalle und Anode z.T. mit Au bedeckt, an Kathode Goldüberzug.
Ausbeute : 9,9 mg (11%).
- V 22 :** EK (0,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): hauptsächlich schwarze Plättchen.
EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): Stäbchen und Plättchen.
EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): schwarze Stäbchen und Plättchen
(1,2 x 0,3 x 0,2 mm^3) bzw. (1,6 x 0,6 x 0,1 mm^3).
 T_c - Messung: supraleitend bei 3,1 K unter Normaldruck.
- V 23 :** EK : an verschiedenen Pt - Anoden (gewinkelter oder gerader Draht, Kugel) nur fasrige oder dünne Blättchen.
- V 24 :** EK : verwachsene Plättchen neben wenigen β - Keimen. Zugabe von 1,1,2 - TCE oder geringere Stromdichten: schlechtere Kristalle.
- V 25 :** EK (0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): z.T. verwachsene, bis zu 7 mm lange, rechteckige, dünne schwarze Blättchen (7 x 1,1 x 0,01 mm^3).
EK (2,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): punktförmige Goldabscheidung auf der Anode, aber schönere Plättchen - meist mit vielen Versetzungsstufen.
Ausbeute: 12,3 mg (22%).
Stromausbeute: 29% (0,5 - 0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$); 47% (2,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).
Analyse : Gef. C 19,79 H 1,63 (Sehr gute C,H - Analyse)
- V 26 :** EK (0,5 - 1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): kantige Stäbchen wie bei V 19 und schief-winklige, dickere Plättchen (1,3 x 1,1 x 0,8 mm^3).

V 27 :

Zweck: Einkristalle von $\beta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$

Einwaage: 34,3 mg = 0,099 mMol = 3,3 mMol/l ET

144,7 mg = 0,382 mMol = 12,7 mMol/l $\text{Et}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$

Lösungsmittel: 30 ml THF

Ergebnis:

EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,51 V; 13 d): schwarze, sargähnliche Stäbchen (max. 2,45 x 0,43 x 0,25 mm^3) und an zwei Enden verjüngte, sechseckige schwarze Plättchen (0,75 x 0,25 x 0,05 mm^3) geerntet.

EK (0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,43 V; 20 d): nur Stäbchen, drei an der Anode belassen.

EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,5 V; 8 d): Stäbchen (1,85 x 0,33 x 0,15 mm^3).

EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,7 V; 15 d): lange und dicke Stäbchen (3 x 0,75 x 0,4 mm^3).

Röntgenstrukturaufklärung: sargähnliche Stäbchen $\hat{=}$ t - $(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$.

sechseckige Plättchen $\hat{=}$ $\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$.

T_c - Messung: t - und η -Phase nicht supraleitend bis 1,2 K unter Normaldruck.
Elektrische Leitfähigkeit von $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ bei RT: $\sigma = 0,005 - 0,006 \text{ S/cm}$;
Energienlücke = $1825 \text{ K} = 0,16 \text{ eV}$.

Analyse: Ber. S 50,36 $(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ (1018,2)
Gef. S 50,13 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Au}_1\text{N}_2\text{S}_{16}$

V 28 :

Zweck: Einkristalle von $\eta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$
Einwaage: 24,8 mg = 0,065 mMol = 2,6 mMol/l ET
104,7 mg = 0,276 mMol = 11,0 mMol/l $\text{Et}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$
Lösungsmittel: 25 ml TCE
Ergebnis: EK ($0,5 \mu\text{A/cm}^2$; 1,3 V; 3 d): nur zwei Stäbchen von
 $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$; Rest: keine erkennbare Kristallform.

V 29 :

Zweck: Einkristalle von $\eta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$
Einwaage: 47,7 mg = 0,124 mMol = 2,5 mMol/l ET
466,5 mg = 1,230 mMol = 24,6 mMol/l $\text{Et}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$
Lösungsmittel: 25 ml TCE und 25 ml THF
Ergebnis: EK ($0,5 \mu\text{A/cm}^2$; 1,02 V; 1 d): verwachsene, rechteckige,
schwarze Kristalle.
EK ($1,0 \mu\text{A/cm}^2$; 1,27 V; 2 d): verwachsene, dünne Kristalle.

V 30 :

Zweck: Einkristalle von $\eta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$
Einwaage: 22,7 mg = 0,059 mMol = 2,4 mMol/l ET
141,4 mg = 0,373 mMol = 14,9 mMol/l $\text{Et}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$
Lösungsmittel: 25 ml PhCl
Ergebnis: EK ($0,5 \mu\text{A/cm}^2$; 1,73 V; 4 d): verwachsene, schwarze Kristalle.
EK ($0,1 \mu\text{A/cm}^2$; 0,86 V; 3 d): schwarze Whisker.

Versuche 31 - 36 :

Zweck: Einkristalle von $\beta - (ET)_2AuBr_2$

Tabelle 7 : Elektrokristallisation von $\xi - (ET)_2AuBr_2$ und $t - (ET)_2AuBr_2$

Nr.	Einwaage			nBu ₄ NAuBr ₂ (599,3)			i	U	t	Lsm.	EK ¹
	ET (384,7)			(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu A/cm^2$)	(V)	(d)		
V 31	25,0	0,065	2,2	93,0	0,155	5,2	0,8 ²		2	TCE	t(+)
							0,5 ²		7		t(+)
V 32	25,5	0,066	2,2	165,0	0,275	9,2	0,5		5	TCE	t(+), ζ (+)
V 33	25,2	0,066	1,9	190,9	0,319	9,1	0,5 ²		10	THF	t +
							0,5		4		ζ ++
							1,0		5		ζ +
V 34	24,3	0,063	2,5	136,1	0,227	9,1	0,5	0,45	4	THF	+
							1,0	0,54	6		-
V 35	26,0	0,068	2,7	225,0	0,375	15,0	1,0	0,72	24	THF	+
V 36	26,0	0,068	2,7	300,0	0,501	20,0	1,0	0,41	22	THF	(+)

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle (ξ - oder t-Phase): - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

² Au - Anode (Draht; 0,5 mm $\varnothing$).

Ergebnisse:

V 31 :

EK ($0,8 \mu A/cm^2$): bis zu 5 mm lange Whisker, im Anodenraum Kristallniederschlag.

EK ($0,5 \mu A/cm^2$): viele schwarze, rechteckige Blättchen (max. $6 \times 0,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$).

Elementarzelle $\hat{=}$ t - $(ET)_2AuBr_2$

Analyse: Ber. S 45,56 $(ET)_2AuBr_2$ (1126,2)

Gef. S 45,09 C₂₀H₁₆Au₁Br₂S₁₆

V 32 :

EK: Wie in V 31 an der Anode dichter Besatz von schwarzen, dünnen Blättchen (Fraktion 1; max. $4 \times 0,3 \times 0,1 \text{ mm}^3$); im Anoden und Kathodenraum brauner, mikrokristalliner Niederschlag (Fraktion 2).

Elementarzellen:

Kristall 1 (Fr.1): $\xi - (ET)_2AuBr_2$

Kristall 2 (Fr.1): t - $(ET)_2AuBr_2$ (Elementarzelle erst nach T_c - Messung bestimmt)

Kristall 3 (Fr.1): t - $(ET)_2AuBr_2$ (Elementarzelle erst nach T_c - Messung bestimmt)

Kristall 4 (Fr.2): t - $(ET)_2AuBr_2$, dünnes Blättchen, von Anode abgefallen?

T_c - Messung: t - Phase nicht supraleitend bis 1,2 K ($p = 0$ kbar).

Ausbeute Fr.1: 1,3 mg (3%), unvollständig wegen Ernteverlusten.

Ausbeute Fr.2: 20,0 mg (54%).

Pascher Analyse ist ungenau (Br) bzw. falsch (Au).

Analyse Fr.2: Gef. C 18,84 H 1,32 Au 26,00 Br 11,90 S 39,93

(ET)₂AuBr₂ Ber. C 21,33 H 1,43 Au 17,49 Br 14,19 S 45,56

(ET)₂AuBr₄ Ber. C 18,68 H 1,25 Au 15,32 Br 24,86 S 39,89

$C_{20}H_{16}Au_1Br_4S_{16}$ (1286,0)

V 33 :

EK (Au - Anode): schwarze, sargähnliche, voluminöse Kristalle ($0,8 \times 0,4 \times 0,4$ mm³).

Röntgenstrukturbestimmung der "Särgen": $t - (ET)_2AuBr_2$.

T_c - Messung an drei "Särgen": keine Spur von Supraleitung bis 1,3 K ($p = 0$ kbar).

Analyse: Ber. C 21,33 H 1,43 Au 17,49 Br 14,19 S 45,54 (ET)₂AuBr₂

(Pascher) Gef. C 21,34 H 1,55 Au 18,70 Br 15,20 S 45,00

EK (Pt - Anode): schwarze Stäbchen ($1,0 \times 0,4 \times 0,3$ mm³) und wenige, schwarze, dünne Blättchen.

T_c - Messung an drei Stäbchen: keine Supraleitung bis 1,2 K ($p = 0$ kbar).

Elementarzellen von den drei T_c - getesteten Kristallen bestimmt: $\xi - (ET)_2AuBr_2$.

V 34 :

EK ($0,5 \mu A/cm^2$): schwarze, sechseckige Plättchen bzw. Stäbchen.

T_c - Messung an drei Plättchen ($1,3 \times 1,1 \times 0,2$ mm³) und einem Stäbchen: keine Supraleitung bis 1,2 K bei Normaldruck.

EK ($1,0 \mu A/cm^2$): sehr verwachsene Kristalle (zur Analyse verwendet).

Analyse: Ber. C 21,33 H 1,43 Au 17,49 Br 14,19 S 45,54 (ET)₂AuBr₂

(Pascher) Gef. C 22,67 H 1,84 Au 14,50 Br 12,90 S 47,10

V 35 :

EK: Dicke Stäbchen und Plättchen ($0,9 \times 1,0 \times 0,24$ mm³).

Ausbeute: 9,4 mg (25%); Stromausbeute: 76%.

V 36 :

EK: Sargähnliche Kristalle und einige Plättchen, nicht so gut ausgebildet wie in V 35: verwachsen, viele Stufenversetzungen und ausgefranzte Kanten.

Ausbeute: 17,5 mg (46%); Stromausbeute: 79%

V 37 :

Zweck: Einkristalle von $(ET)_xBr_y$ ($x = 2,3$; $y = 1,2,3$)

Einwaage: 28,0 mg = 0,073 mMol = 1,8 mMol/l ET

124,0 mg = 0,590 mMol = 14,8 mMol/l Et_4NBr

Lösungsmittel: 40 ml TCE

Ergebnis: EK ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 5 d): schwarze, dünne Plättchen, fallen leicht ab.

V 38 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_x\text{Br}_y$ ($x = 2,3$; $y = 1,2,3$)

Einwaage: 19,5 mg = $0,051 \text{ mMol} \leq 4,2 \text{ mMol/l}$ ET
75,0 mg = $0,630 \text{ mMol} \leq 52,5 \text{ mMol/l}$ KBr
360,0 mg = $1,362 \text{ mMol} \leq 113,5 \text{ mMol/l}$ (18) - K - 6

Lösungsmittel: 12 ml MeCN

Ergebnis:

EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,1 V; 2 d): schwarze Schneekristalle; + 10 ml THF.

EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,92 V; 1 d): faserige Kristalle; Anode gereinigt; + 5 ml PhCN.

EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,8 V; 4 d): faserige, schwarze Kristalle, alles verworfen.

V 39 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{N}_3$

Einwaage: 23,2 mg = $0,060 \text{ mMol} = 2,0 \text{ mMol/l}$ ET
5,6 mg = $0,086 \text{ mMol} = 2,9 \text{ mMol/l}$ NaN_3
22,5 mg = $0,085 \text{ mMol} = 2,8 \text{ mMol/l}$ (18) - K - 6

Lösungsmittel: 25 ml THF und 5 ml MeCN

Ergebnis: EK ($0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,85 V; 3 d): schwarze, kleine Dendriten.

EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 2,85 V, 14 d): sehr verwachsene Kristalle.

V 40/41 :

Zweck: Einkristalle von " $\beta - (\text{ET})_2\text{TlI}_2$ "

Einwaage:

V 40 : 21,5 mg = $0,056 \text{ mMol} = 1,6 \text{ mMol/l}$ ET
12,4 mg = $0,075 \text{ mMol} = 2,1 \text{ mMol/l}$ KI
26,2 mg = $0,079 \text{ mMol} = 2,3 \text{ mMol/l}$ TlI
23,0 mg = $0,087 \text{ mMol} = 2,5 \text{ mMol/l}$ (18) - K - 6

V 41 : 11,0 mg = $0,029 \text{ mMol} = 1,1 \text{ mMol/l}$ ET
155,5 mg = $1,037 \text{ mMol} = 4,2 \text{ mMol/l}$ NaI
63,0 mg = $0,190 \text{ mMol} = 7,6 \text{ mMol/l}$ TH
125,5 mg = $0,475 \text{ mMol} = 19,0 \text{ mMol/l}$ (18) - K - 6

Lösungsmittel:

V 40 : 25 ml THF (+ 10 ml MeCN)

V 41 : 25 ml MeCN

Durchführung: EK der überstehenden Lösung nach eintägigem Rühren bei RT und Absetzen der ungelösten Bestandteile (keine Abtrennung).

Ergebnisse:

- V 40 : EK (THF; $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,50 V; 10 d): keine Kristalle.
 EK (THF + MeCN; $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 2,36 V; 5 d): keine Kristalle.
 EK ($3,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 3,7 V; 5 d): keine Kristalle.
 V 41 : EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,29 V; 2 d): keine Kristalle.
 EK ($2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,27 V; 2 d): keine Kristalle.
 Anodenflüssigkeit färbt sich orange (Entstehung von I_3^-).

V 42 :

Zweck: Einkristalle von "(ET)₂TiCl₂"

Einwaage: 18,9 mg = 0,049 mMol = 1,6 (1,2) mMol/l ET
 74,6 mg = 0,311 mMol = 10,4 (7,8) mMol/l TiCl₄
 66,9 mg = 0,897 mMol = 29,9 (22,4) mMol/l KCl
 143,8 mg = 0,544 mMol = 18,1 (13,6) mMol/l (18) - K - 6

Lösungsmittel: 15 ml THF und 15 ml MeCN (+ 10 ml PhCN).

Ergebnis:

EK (MeCN, THF; 0,3 - $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,23 - 0,55 V; 15 d): schwarze Dendriten.
 EK (MeCN, THF, PhCN; $2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,86 V, 7 d): rautenförmige, schwarze Plättchen ($1,8 \times 0,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$), mechanisch sehr stabil, z.T. zu 1/3 hohl.
 Röntgenstrukturuntersuchung: Struktur noch nicht gelöst, aber kein Schweratom (Ti, Pt) bzw. Schweratom anion auffindbar.

Analyse entspricht (ET)₂Cl₂ oder (ET)₃Cl₂.

Analyse:	Ber. Cl 8,44 S 61,05	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{S}_{16}$ (840,3)
	Ber. Cl 5,79 S 62,82	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{S}_{24}$ (1225,0)
	Gef. Cl 6,84 S 61,09	Tl < 0,5

Versuche 43 - 47

Zweck: Einkristalle von (ET)₂Cl₂

Ergebnisse: (Tabelle 8)

- V 43 : EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): keine Kristalle.
 EK ($8,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): schwarze Plättchen.
 Ausbeute: 6 mg.

V 44/45/47 : EK: schwarze, miteinander verwachsene Plättchen.

V 44 : Einkristalle: gleiche Elementarzelle wie Kristalle von V 42.

Ausbeute: 25,9 mg

Analyse: Ber. C 28,59 H 1,92 S 61,05 (ET)₂Cl₂ (840,3)

Analyse: Gef. C 28,38 H 2,22 S 61,81 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{S}_{16}$

V 46 :

EK: Schwarze, hohle, eckige Röhren ($1,8 \times 0,5 \times 0,45 \text{ mm}^3$) und Plättchen.

T_c - Messung: nicht supraleitend bis 1,2 K unter Normaldruck und 1 - 1,5 kbar.

Tabelle 8 : Elektrokrystallisation von $(\text{ET})_2\text{Cl}_2$

Nr.	Einwaage			Et ₄ NCN (156,3)			i	t	Lsm.	EK ¹
	ET (384,7)									
	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	(mg)	(mMol)	(mMol/l)				
							(μA/cm ²)	(d)		
V 43	19,0	0,049	2,0	252,0	1,613	64,5	1,0	1	TCE	-
							8,0	2		-
V 44	51,0	0,133	3,8	197,0	1,261	36,0	5,0	12	TCE	-
							2,0	2		(+)
V 45	29,0	0,075	3,0	283,0	1,811	72,4	4,0	4	TCE	(+)
							2,0	4		-
V 46	25,4	0,065	2,6	95,0	0,608	24,3	2,0	11	TCE	(+)
V 47	22,5	0,059	1,5	95,0	0,608	15,2	2,0	5	TCE	(+)

¹ Güte der Einkristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte und (+) $\hat{=}$ mäßig gute.

V 48 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_x(\text{CN})_y$ ($x = 1,2,3$; $y = 1,2$)

Einwaage: 25,0 mg = 0,065 mMol = 2,6 mMol/l ET
102,0 mg = 1,566 mMol = 62,7 mMol/l KCN
54,0 mg = 0,204 mMol = 8,2 mMol/l (18) - K - 6

Lösungsmittel: 25 ml THF

Ergebnis: EK ($1,0/2,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 2,5 V): keine Kristalle.

V 49 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_x(\text{SCN})_y$ ($x = 1,2,3$; $y = 1,2$)

Einwaage: 31,5 mg = 0,082 mMol = 4,1 mMol/l ET
209,0 mg = 0,695 mMol = 34,8 mMol/l $n\text{Bu}_4\text{NSCN}$

Lösungsmittel: 25 ml THF

Ergebnis: EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 2 d): keine Reaktion.

EK ($5,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1 d): schwarze Fadenkristalle.

EK ($20,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 2 d): mikrokristallines, gelbes Pulver.

V 50 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_x(\text{OCN})_y$ ($x = 1,2,3$; $y = 1,2$)

Einwaage: 31,0 mg = 0,081 mMol = 2,3 mMol/l ET
290,0 mg = 1,019 mMol = 29,1 mMol/l $n\text{Bu}_4\text{NOCN}$

Lösungsmittel: 35 ml THF

Ergebnis: EK (0,5 - 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): keine Kristalle.

V 51/52 :

Zweck: Einkristalle von "(ET)₂Au(N₃)₂"

Einwaage:

V 51 : 24,4 mg = 0,063 mMol = 2,5 mMol/l ET

51,9 mg = 0,083 mMol = 3,3 mMol/l nBu₄PAu(N₃)₄

V 52 : 19,4 mg = 0,050 mMol = 2,0 mMol/l ET

54,0 mg = 0,087 mMol = 3,5 mMol/l nBu₄PAu(N₃)₄

Durchführung: Das Tetraazidoaurat wurde gelöst und in einer Polyethylenflasche für 8 Min. (V 51) bzw. 40 Min. (V 52) dem Sonnenlicht ausgesetzt bis die rot - orange Lösung farblos geworden war. Nach der Zugabe des ETs überführte man die Lösung in die Elektrokristallisationszelle.

Lösungsmittel: 25 ml THF (V 51); 25 ml TCE (V 52).

Ergebnis:

V 51 : EK (0,5 - 1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,66 - 1,78 V; 3 d): keine Kristalle; rötliche, trübe Anodenlösung; hellorange Kathodenflüssigkeit.

V 52 : EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,84 V; 10 d): keine Kristalle; rote Anodenlösung, Anode vergoldet; gelbe Kathodenlösung, schwarze Kathode.

Versuche 53 - 57

Zweck: Einkristalle von "(ET)₂AgI₂"

Tabelle 9 : Elektrokristallisation von "(ET)₂AgI₂"

Nr.	Einwaage						i	U	t	Lsm.	EK ¹
	ET (384,7)			MeOct ₃ NAgI ₂ (730,4)							
	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(V)	(d)		
V 53	15,0	0,039	1,6	67,4	0,092	3,7	0,5 ³	1,30	5	TCE	-
V 54	25,0	0,065	2,6	59,2	0,081	3,2	0,75	1,23	2	TCE	-
							1,5	1,95	20		-
V 55	26,8	0,070	2,8 ²	76,0	0,104	4,2	0,5	0,71	15	THF	-
V 56	19,5	0,051	2,0	75,2	0,103	4,1	0,75	0,78	2	THF	-
							1,5	1,07	20		-
V 57	20,0	0,052	2,1	58,4	0,080	3,2	0,5	3,23	13	PhCl	-
							1,0	6,07	2		-

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle. ² gesättigte Lösung mit Bodenkörper.

³ Anode: Pt - Kugel (r = 1,0 mm).

Ergebnisse: Bei allen Versuchen wurden keine röntgentauglichen Kristalle erhalten.

V 53 : EK: Schwarze Schneekristalle.

Analyse: Ber. C 21,24 H 1,43 (ET)₂AgI₂ (1131,1)

Analyse: Gef. C 12,62 H 1,09 C₂₀H₁₆Ag₁I₁S₁₆

V 54 : EK (0,75 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): kleine, verwachsene, schwarze Kristalle.

EK (1,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): schwarze Nadeln und Blättchen.

V 55 : EK: Erst nach 10 Tagen wuchsen sehr dünne, schwarze Blättchen.

V 56 : EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): keine Kristalle.

EK (1,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): nach 8 Tagen verwachsene, schwarze Blättchen, die abgeschüttelt wurden; nach 16 Tagen einige an der Anode haftende Blättchen, Rest abgefallen.

V 57 : EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): wenige, sehr dünne schwarze Blättchen.

EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): Auch hier waren die meisten Blättchen abgefallen.

V 58 :

Zweck: Einkristalle von (ET)₂Tl(SCN)₂

Einwaage: 23,2 mg = 0,061 mmol = 2,4 mmol/l ET

137,1 mg = 0,522 mmol (= 20,9 mmol/l) TlSCN

53,6 mg = 0,522 mmol = 22,1 mmol/l KSCN

201,0 mg = 0,760 mmol = 30,4 mmol/l (18) - K - 6

Lösungsmittel: 25 ml MeCN (+ 4 ml PhCl)

Ergebnis: EK (0,4 - 1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,43 - 0,62 V): keine Kristalle.

EK (+ PhCl; 1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): Kathode färbt sich dunkel (Tl - Abscheidung).

4.6.2 ET – Radikalkationen – Salze mit tetraedrischen Anionen

V 59 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{Au}(\text{N}_3)_4$

Einwaage: 24,7 mg = 0,064 mMol = 2,6 mMol/l ET

110,0 mg = 0,176 mMol = 7,1 mMol/l $\text{nBu}_4\text{PAu}(\text{N}_3)_4$

Lösungsmittel: 25 ml TCE

Ergebnis: EK (0,5 – 2,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,9 – 2,1 V; 9 d): nur schwarzer Niederschlag.

V 60 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{ReS}_4$

Einwaage: 20,4 mg = 0,053 mMol = 2,1 mMol/l ET

40,8 mg = 0,073 mMol = 2,9 mMol/l $\text{nBu}_4\text{NReS}_4$

Lösungsmittel: 25 ml THF

Ergebnis: EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,35 V; 10 d): 0,5 mm dicker, schwarzer, brüchiger Anodenüberzug.

V 61 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{MoS}_4$

Einwaage: 37,7 mg = 0,098 mMol = 3,3 mMol/l ET

116,6 mg = 0,164 mMol = 5,5 mMol/l $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$

Lösungsmittel: 30 ml TCE

Ergebnis: EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 14 d): schwarzer Überzug auf der Au – Anode.

V 62 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{TlBr}_4$

Einwaage: 20,5 mg = 0,053 mMol = 2,1 mMol/l ET

159,6 mg = 0,208 mMol = 8,3 mMol/l $\text{nBu}_4\text{NTlBr}_4$

Lösungsmittel: 25 ml MeCN

Ergebnis: EK (0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,08 V; 5 d): schwarze Kristalle.

EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,4 V, 20 d): dünne, verwachsene, schwarze Blättchen an der Anode und an den Glaswänden des Anodenraumes.

V 63 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{AuBr}_4$

Einwaage: 23,3 mg = 0,060 mMol = 2,0 mMol/l ET

142,1 mg = 0,187 mMol = 6,2 mMol/l $\text{nBu}_4\text{NAuBr}_4$

Lösungsmittel: 30 ml THF

Ergebnis: Sofort glitzernder, mikrokristalliner Niederschlag von $(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$.
Ausbeute: 10,3 mg (30%)

Analyse : Ber. S 39,89 (ET)₂AuBr₄ (1286,0)

Analyse : Ber. S 45,56 (ET)₂AuBr₂ (1126,2)

Analyse : Gef. S 46,29

V 64 :

Zweck: Einkristalle von (ET)₂BF₄

Einwaage: 20,3 mg = 0,053 mMol = 2,1 mMol/l ET

150,1 mg = 0,456 mMol = 18,2 mMol/l nBu₄NBF₄

Lösungsmittel: 25 ml THF

Ergebnis: EK (1,0 µA/cm²; 3 d): schwarz – grüne Pusteln auf der Anode.

V 65 :

Zweck: Einkristalle von (ET)₂BF₄

Einwaage: 22,4 mg = 0,058 mMol = 2,3 mMol/l ET

75,3 mg = 0,229 mMol = 9,2 mMol/l nBu₄NBF₄

Lösungsmittel: 25 ml TCE

Ergebnis: EK (1 – 1,5 µA/cm²; 17 d): schwarze, lamettaartige Blättchen.

4.6.3 ET – Radikalkationen – Salze mit planaren Anionen

V 66/67 :

Zweck: Einkristallines ET – Salz mit dem Thioquadratsäuranion C₄S₄²⁻

Einwaage:

V 66 : 22,5 mg = 0,059 mMol = 2,3 mMol/l ET

55,0 mg = 0,058 mMol = 2,3 mMol/l (Ph₄As)₂C₄S₄

V 67 : 22,5 mg = 0,059 mMol = 2,3 mMol/l ET

93,0 mg = 0,099 mMol = 2,5 mMol/l (Ph₄As)₂C₄S₄

Lösungsmittel: 25 ml TCE (V 66); 25 ml TCE und 15 ml CH₂Cl₂ (V 67).

Ergebnis: EK (1 – 15 µA/cm²; 10 d): keine Kristalle.

Versuche 68 – 72

Zweck: Einkristalle von ξ – (ET)₃(HgBr₃)₂

	ET (384,7)		HgBr ₂ (360,4)		nBu ₄ NBr		Lösungsmittel
	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)	
V 68 :	25,9	0,067	86,1	0,239	77,1	0,239	MeCN(25)
V 69 :	25,8	0,067	85,3	0,237	76,3	0,237	MeCN(25)/THF(5)
V 70 :	20,0	0,052	95,0	0,264	85,0	0,264	MeCN(20)/THF(10)
V 71 :	25,9	0,067	133,0	0,369	118,9	0,369	MeCN(25)/THF(10)
V 72 :	20,0	0,052	95,1	0,264	85,2	0,264	MeCN(15)/THF(5)/ PhCN(10)

Tabelle 10: Elektrokristallisation von $\xi - (\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$

	ET (mMol/l)	nBu ₄ NHgBr ₃ (mMol/l)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	U (V)	t (d)	EK ¹
V 68 :	2,7	9,6	0,5	0,53	7	-
V 69 :	2,7	9,5	1,0	0,44	13	(+)
V 70 :	1,9	10,5	1,0	0,45	6	(+)
V 71 :	1,7	8,8	1,0	0,42	4	(+)
V 72 :	1,7	8,8	1,0	0,50	7	+
			0,5	0,47	5	+

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

Ergebnisse:

- V 68 :** EK: schwarze Schneekristalle.
- V 69/70 :** EK: schwarze Nadeln (max. $4 \times 0,5 \times 0,4 \text{ mm}^3$) und dünne Blättchen ($4,4 \times 0,25 \times 0,01 \text{ mm}^3$).
- V 71 :** EK: schwarze Nadeln und sechseckige Plättchen;
Röntgenstrukturaufklärung: $\xi - (\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$
S - Analyse von herabgefallenen Nadeln.
Analyse: Ber. S 37,82 $\xi - (\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$ (2034,7)
Analyse: Gef. S 36,36 $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Br}_6\text{Hg}_2\text{S}_{24}$
- V 72 :** EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): dicke, sechseckige, schwarze Plättchen ($2,5 \times 1,2 \times 0,25 \text{ mm}^3$).
EK ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): gut ausgebildete, schwarze Stäbchen und Plättchen.

4.6.4 ET – Radikalkationen – Salze mit komplexen Anionen

Versuche 73 – 77

<u>Zweck:</u>	Einkristalle von (ET) ₄ Hg ₃ Cl ₈						
<u>Einwaage:</u>	ET (384,7)		HgCl ₂ (271,5)		nBu ₄ NCl		Lösungsmittel
	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)	(ml)
V 73 :	25,1	0,065	67,4	0,248	73,4	0,248	THF(25)
V 74 :	19,9	0,052	43,5	0,160	47,4	0,160	THF(25)
V 75 :	35,0	0,091	43,5	0,160	47,4	0,160	THF(25)/TCE(4)
V 76 :	35,0	0,091	460,2	1,695	47,4	0,160	THF(25)/PhCN(2)
V 77 :	20,0	0,052	285,0	1,050			THF(25)/PhCN(2)
	KCl				(18) – K – 6		
	73,4	0,248			60,0	0,227	

Tabelle 11: Elektrokrystallisation von $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$

	ET	$\text{nBu}_4\text{NHgCl}_3$	i	U	t	EK ¹
	(mMol/l)	(mMol/l)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(V)	(d)	
V 73 :	2,6	9,6	0,5	0,37	10	(+)
			1,0	0,47	16	(+)
V 74 :	2,1	6,4	0,3	0,49	22	-
			0,4	0,52	6	-
			1,0	0,92	7	-
V 75 :	3,1	5,5	1,0	1,1	3	-
V 76 :	3,4	5,9 ²	1,0	0,55	5	++
V 77 :	2,3	- ³	1,0	0,37	7	(+)

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle: - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

² Zusammensetzung entspricht " $(\text{nBu}_4\text{N})_{0,09}\text{HgCl}_{2,09}$ "

³ Zusammensetzung entspricht " $\text{K}_{0,24}\text{HgCl}_{2,24}$ "

Ergebnisse:

V 73 : EK: dünne, verwachsene schwarze Stäbchen; Elementarzelle entspricht $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ (31); an Kathode Hg_2Cl_2 – Kristalle.

V 74 : EK (0,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): grüne, fasrige Stäbchen.
 EK (0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): grüne Stäbchen, wenige schwarze Plättchen.
 EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): nur grüne Kristalle.
 Alle grünen Kristalle für Röntgenstrukturuntersuchungen untauglich.
 Analyse (grüne Stäbchen): Gef. S 27,55

- V 75 :** EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): schwarze, fasrige Kristalle.
- V 76 :** EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): schwarze Plättchen ($0,9 \times 0,5 \times 0,6 \text{ mm}^3$).
Elementarzelle entspricht $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$.
- V 77 :** EK (ohne (18) - K - 6; $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,6 V): Spannung zu hoch, abgebrochen. EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): z.T. verwachsene schwarze Plättchen, nicht so schön wie in V 76; Kristalle fielen ohne Stromfluß von der Anode und lösten sich auf.

Versuche 78 - 84

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{HgI}_3$

Einwaage:

	ET (384,7)		HgI ₂ (454,4)		nBu ₄ NI(369,4)		Lösungsmittel
	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)	(ml)
V 78 :	23,3	0,061	74,5	0,164	60,6	0,164	THF(25)
V 79 :	25,0	0,065	81,8	0,180	66,5	0,180	THF(25)/MeCN(5)
V 80 :	26,2	0,068	82,2	0,181	66,4	0,180	PhCl(25)/MeCN(5)
V 81 :	24,3	0,063	77,3	0,170	62,8	0,170	MeCN(25)
V 82 :	27,1	0,070	89,1	0,196	72,4	0,196	MeCN(25)/PhCl(10)
V 83 :	20,9	0,054	35,5	0,078	57,3	0,155	THF(25)
V 84 :	19,8	0,052	34,1	0,075	24,9	0,150	THF(25)
	KI		(18) - K - 6				
	41,0	0,113	41,0	0,113	(- 4,5 mMol/l)		

Ergebnisse: (Tabelle 12)

- V 78/81 :** EK : keine Kristalle.
- V 79 :** EK : schwarze, dünne lange Plättchen ($1,5 \times 0,25 \times 0,02 \text{ mm}^3$).
Röntgenstrukturuntersuchung: wahrscheinlich $(\text{ET})_2\text{HgI}_3$.
Analyse: Ber. S 37,99 $(\text{ET})_2\text{HgI}_3$ (1350,7)
Analyse: Gef. S 38,11 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{HgI}_3\text{S}_{16}$
- V 80 :** EK : schöne Platten (max. $1,7 \times 1,0 \times 0,1 \text{ mm}^3$).
- V 82 :** EK ($2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): schwarze Stäbchen ($3,4 \times 0,25 \times 0,04 \text{ mm}^3$).
EK ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): dicke Stäbchen ($1,2 \times 0,15 \times 0,1 \text{ mm}^3$).
- V 83/84 :** EK ($0,5/3,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): keine Kristalle.

Tabelle 12: Elektrokrystallisation von $(\text{ET})_2\text{HgI}_3$

	ET (mMol/l)	$\text{nBu}_4\text{NHgI}_3$ (mMol/l)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	U (V)	t (d)	EK ¹
V 78 :	2,4	6,6	1,0	4,0	5	-
V 79 :	2,2	6,0	2,4	1,5	3	(+)
			0,5	0,7	3	(+)
V 80 :	2,4	6,5	0,5	0,83	14	+
V 81 :	2,5	6,8	1,0	0,45	2	-
			2,0	0,73	2	-
V 82 :	2,4	6,5	2,0	0,85	5	(+)
			0,5	0,67	15	+
		$\text{nBu}_4\text{NHgI}_4$				
V 83 :	2,2	3,1	0,5	1,51	4	-
			3,0	1,9	4	-
		KHgI_4				
V 84 :	2,1	3,0	3,0	5,7	3	-
			0,5	1,1	3	-

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

V 85 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{Ag}(\text{SCN})_2$

Einwaage: 10,5 mg = 0,027 mMol = 1,1 mMol/l ET

12,7 mg = 0,076 mMol = 3,1 mMol/l AgSCN

22,8 mg = 0,076 mMol = 3,0 mMol/l nBu_4NSCN

Lösungsmittel: 25 ml TCE.

Durchführung: AgSCN und nBu_4NSCN wurden in einem abgedunkelten Kolben zwei Tage in TCE gerührt. Dabei gingen ca. 30% des AgSCN in Lösung. Die Suspension wurde nach dem Auflösen des ETs in die Elektrolysezelle überführt.

Ergebnis:

EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,48 V; 5 d): filzige, nadelförmige schwarze Kristalle.

EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,40 V; 14 d): nadelförmige, schwarze Kristalle.

Die Kristalle waren für die Röntgenographie nicht brauchbar.

V 86 - 92 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{Ag}(\text{SCN})_2$

Einwaage:

	ET (384,7)		AgSCN(165,95)		KSCN(97,2)		(18) - K - 6	
	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)	(mg)	(mMol)
V 86 :	20,9	0,054	134,0	0,807	7,6	0,078	21,5	0,081
V 87 :	20,1	0,052	14,1	0,085	7,2	0,074	21,0	0,079
V 88 :	20,2	0,053	14,1	0,085	7,2	0,074	21,0	0,079
V 89 :	21,1	0,055	17,8	0,107	7,6	0,078	22,6	0,086
V 90 :	20,4	0,053	12,4	0,074	7,1	0,073	21,1	0,080
V 91 :	20,2	0,053	13,2	0,080	17,9	0,184	20,4	0,077
V 92 :	25,0	0,065	500,0	3,013	292,8	3,013	200,0	0,757

Durchführung: AgSCN, KSCN und (18) - K - 6 wurden im Lösungsmittel einen Tag bei RT und im Dunkeln gerührt. Die verbleibende Suspension wurde in die Elektrokristallisationszelle überführt.

Tabelle 13: Elektrokristallisation von ET mit Silberrhodanidanionen.

Nr.	ET	AgSCN	KSCN	(18)-K-6	i	U	t	Lsm.	EK ¹
	(mMol/l)	(mMol/l)	(mMol/l)	(mMol/l)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(V)	(d)	(ml)	
V 86	1,2	17,9 ²	1,7	1,8	1,0	0,33	7	THF/MeCN (20/25)	(+)
V 87	2,1	3,4 ²	3,0	3,2	1,0	2,66	10	CH_2Cl_2 (25)	+
V 88	1,1	1,7 ²	1,5	1,6	1,0	0,78	1	CH_2Cl_2 /MeCN(25/25)	(+)
V 89	2,2	4,3 ²	3,1	3,4	1,0	0,96	6	THF (25)	-
V 90	1,2	3,1 ²	1,7	2,3	1,5	0,64	3	THF/MeCN (25/10)	-
V 91	1,8	2,7 ²	6,1	2,6	1,0	0,4	4	THF/MeCN (25/5)	+
V 92	2,6 ²	121 ²	121 ²	30,0	0,5	0,26	9	THF/MeCN (12,5/12,5)	+

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute, + $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle. ² Gesättigte Lösung mit Bodenkörper.

Ergebnisse:

V 86 : EK: schöne, schwarze Rauten: $(0,5 \times 0,5 \times 0,4 \text{ mm}^3)$, $(2,6 \times 2,4 \times 0,2 \text{ mm}^3)$, $(1,3 \times 0,9 \times 0,3 \text{ mm}^3)$.
Analyse: Ber. S 50,04 N 4,37 $(\text{ET})_2[\text{Ag}_2(\text{SCN})_4]\text{THF}$ (1281,5)
Analyse: Gef. S 50,33 N 4,35 $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_1\text{S}_{20}$

- V 87 :** EK: große, sechseckige, schwarze Blättchen.
Elektrische Leitfähigkeit: $\sigma = 1 \text{ S/cm}$.
Analyse: Gef. S 51,98
- V 88 :** EK: schwarze Nadeln.
- V 89 :** EK: nur verästelte, schwarze Blättchen.
- V 90 :** EK: z.T. ausgehöhlte, spitze, schwarze Rauten.
Ber. C 21,71 H 1,17 S 48,67 $(\text{ET})_2[\text{Ag}_3(\text{SCN})_5]$ (1383,4)
Gef. C 22,55 H 1,40 S 48,45 $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Ag}_3\text{N}_5\text{S}_{21}$
- V 91 :** EK: dicke, spitze, schwarze Rauten ($1,8 \times 1,1 \times 0,4 \text{ mm}^3$).
- V 92 :** EK: schwarze Rauten ($3,5 \times 2,5 \times 0,05 \text{ mm}^3$).
Analyse: Ber. Ag 23,39 N 5,06 $(\text{ET})_2[\text{Ag}_3(\text{SCN})_5]$
Analyse: Gef. Ag 25,10 N 4,21

4.6.5 ET - Radikalkationen - Salze mit Mo - Clusteranionen

Versuche 93 - 96

Zweck: Einkristalle von $\xi - (ET)_4(Mo_6Cl_8)Cl_6(THF)$

Tabelle 14 : Elektrokristallisation von $\xi - (ET)_4(Mo_6Cl_8)Cl_6(THF)$

Nr.	Einwaage			$(nBu_4N)_2Mo_6Cl_{14}$ (1556,9)			i	U	t	Lsm.	EK ¹
	ET (384,7)			(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu A/cm^2$)	(V)	(d)	(ml)	
V 93	17,9	0,047	1,9	70,2	0,045	1,8 ^a	0,5	1,2	5	THF/TCE	(+)
							1,0	1,4	22	(12,5/12,5)	(+)
V 94	16,0	0,042	1,7	63,0	0,041	1,6 ^a	1,0	1,4	2	THF (20)	(+)
V 95	21,6	0,056	1,9	42,2	0,027	0,9	0,5	1,8	15	THF/TCE	(+)
							0,4	1,5	11	(20/10)	+
V 96	21,7	0,056	1,8	43,0	0,028	0,9	0,4	1,5	12	THF/TCE	+
										/PhCN(20/10/1)	

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute,

+ $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

² gesättigte Lösung mit Bodenkörper.

Ergebnisse:

V 93 : EK: schwarze, schuppige Blättchen.

Ausbeute: 25,7 mg (82%); Stromausbeute: 89%.

Analyse : Ber. S 38,24 $\xi - (ET)_4(Mo_6Cl_8)Cl_6(THF)$ (2682,4)

Analyse : Gef. S 38,61 $C_{44}H_{40}Cl_{14}Mo_6S_{32}$

V 94 : EK: schwarze, sehr dünne, z. T. schuppige Blättchen

(max. 1,1 x 1,2 x 0,01 mm³).

V 95 : EK (10 ml TCE; 0,5 $\mu A/cm^2$; 2,7 V): Spannung zu hoch, + 20 ml THF.

EK (0,5 $\mu A/cm^2$): verwachsene, dicke, schwarze Plättchen.

EK (0,4 $\mu A/cm^2$): schwarze Plättchen.

V 96 : EK: wenige dicke, schöne, schwarze Plättchen

(max. 5,3 x 1,9 x 0,02 mm³).

Röntgenstrukturaufklärung: $\xi - (ET)_4(Mo_6Cl_8)Cl_6(THF)$

V 97 - 101 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$

Tabelle 15 : Elektrokristallisation von $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$

Nr.	Einwaage			$(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}_6(2105,6)$			i	U	t	Lsm.	EK ¹
	ET (384,7)			(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(V)	(d)		
V 97	23,0	0,060	1,3	98,0	0,047	1,0	0,5	1,1	9	CH_2Cl_2	(+)
V 98	24,6	0,032	1,3	61,5	0,029	1,2	1,0		10	THF	+
V 99	23,4	0,061	2,4	50,0	0,024	1,0	1,0	0,9	4	PhCN	-
							1,5	1,1	4		-
V100	17,6	0,046	2,3 ²	44,0	0,021	1,1	1,0	0,9	10	MeCN	-
V101	15,6	0,041	1,5	40,0	0,019	0,7	0,5	1,8	8	PhCl ³	+
							0,4	1,3	8		+

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute,

+ $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle. ² gesättigte Lösung mit Bodenkörper.

³ 20 ml PhCl + 5 ml THF + 2 ml PhCN.

Ergebnisse:

V 97 : EK: schwarze, dünne Plättchen.

IR (KBr): $\nu_{\text{Mo}-\text{Cl}}$: 324 cm^{-1} , stark; $\nu_{\text{Mo}-\text{Cl}}$: 235 cm^{-1} , mittel.

Analyse: Gef. S 24,59

V 98 : EK: schwarze, dünne Plättchen. Analyse:

Ber. I 23,05 S 31,06 $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$ (3303,7)

Gef. I 22,2 S 32,95 $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cl}_8\text{I}_6\text{Mo}_6\text{O}_2\text{S}_{32}$

V 99 : EK: In PhCN wuchsen keine Kristalle.

V 100 : EK: häßliche, verwachsene, schwarze Kristalle.

V 101 : EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): in PhCl allein wegen hoher Spannung (9 V) nicht möglich.

EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): dünne, schwarze Plättchen.

EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): dickere und größere Plättchen (0,9x0,9x0,01 mm^3).

Röntgenstrukturaufklärung: $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$

V 102 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Einwaage: 24,8 mg = 0,064 mMol = 2,6 mMol/l ET

40,6 mg = 0,021 mMol = 0,8 mMol/l $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Lösungsmittel: 25 ml THF

Ergebnis: EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 10 d): keine Kristalle.

V 103 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Einwaage: 24,8 mg = 0,064 mMol = 2,4 mMol/l ET
140,6 mg = 0,072 mMol = 2,7 mMol/l $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Lösungsmittel: 25 ml THF + 2 ml DMSO

Ergebnis: Zugabe von DMSO war zur Lösung des Leitsalzes erforderlich.
EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 25 d): golden glänzende, sehr dünne Blättchen (Fraktion 1) und schwarze, dicke, mechanisch stabile Kristalle mit Schmetterlingsform (Fraktion 2, Zwillinge). Analyse von Fr. 2.
Analyse: Ber. S 31,74 $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ (3233,1)
Analyse: Gef. S 32,90 $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Br}_{14}\text{Mo}_6\text{S}_3$

V 104 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Einwaage: 20,0 mg = 0,052 mMol = 2,1 mMol/l ET
80,0 mg = 0,041 mMol = 1,6 mMol/l $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Lösungsmittel: 25 ml MeCN

Ergebnis: EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,65 V; 4 d): grüne Fadenkristalle.

4.6.6 TMTSF – Radikalkationen – Salze mit Mo – Cluster/Au – Anionen

V 105 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TMTSF})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Einwaage: 24,5 mg = 0,055 mMol = 2,2 mMol/l TMTSF
61,0 mg = 0,039 mMol = 1,6 mMol/l $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Lösungsmittel: 25 ml CH_2Cl_2

Ergebnis:
EK ($0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,1 – 1,6 V; 13 d): harter, dunkelgrüner, mikrokristalliner Überzug (Fr. 1), an der Kontaktfläche zur Anode zu einem rostroten Pulver weiteroxidiert; nach der Elektrokristallisation fällt ein grüner Niederschlag aus (Fr. 2).
Zwei weitere, analoge Versuche ergaben auch kein reines, nur grünes Anodenprodukt.
Ausbeute: 7,5 mg (Fr.1); 10,5 mg (Fr.2). Stromausbeute (Fr. 1 + 2): 45%.
Analyse: Ber. C 16,77 H 1,69 Cl 17,33 Se 44,11 $(\text{TMTSF})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (2864,2)
Analyse: Gef. C 16,46 H 2,56 Cl 27,50 Se 17,61 $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{Se}_{16}$
(Fraktion 2)

V 106 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TMTSF})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Einwaage: 26,0 mg = 0,058 mmol = 0,8 mmol/l TMTSF

164,0 mg = 0,105 mmol = 1,5 mmol/l $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Lösungsmittel: 40 ml CH_2Cl_2 + 30 ml MeCN

Ergebnis:

EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,2 V; 30 d): dunkelgrüner, mikrokristalliner Überzug auf Pt - Blech mit scheinbar anderer Zusammensetzung als in V 105.

Ausbeute: 9,9 mg (15%); Stromausbeute: 43%.

Analyse: Ber. Se 27,48 Mo 33,39 Cl 27,63 $(\text{TMTSF})_{1,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (1724,1)

Analyse: Gef. Se 26,14 Mo 33,62 Cl 27,50*) $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{Se}_6$

*) : Analysenwert von V 105

V 107 :

Zweck: Darstellung von $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ durch chemische Oxidation

Durchführung: 346,6 mg $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (0,223 mmol) und 200,0 mg TMTSF (0,446 mmol) wurden unter Erhitzen in 110 ml CH_2Cl_2 gelöst. Eine Lösung von 0,125 ml H_2O_2 (30%; 1,1 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde innerhalb von 0,5 h zutropft. Der Niederschlag wurde nach 1 h abgefrittet und im Vakuum (10^{-3} Torr) getrocknet.

Ergebnis: Dunkelgrünes, mikrokristallines $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$.

Ausbeute: 171,8 mg (58%).

Analyse: Ber. C 18,13 H 1,84 $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (3312,2)

Analyse: Gef. C 18,01 H 2,74 $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{Se}_{20}$

IR (KBr): $\nu_{\text{Mo}-\text{Cl}^{\text{I}}}$ (324 cm^{-1}); $\nu_{\text{Mo}-\text{Cl}^{\text{O}}}$ (240 cm^{-1})

V 108 :

Zweck: Darstellung von $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ durch UV - Bestrahlung

Durchführung: 138,6 mg $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (0,089 mmol) und 200,0 mg TMTSF (0,446 mmol) wurden unter Erhitzen in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und in einem 100 ml Quarzerlenmeyerkolben 10 Min. mit UV - Licht bestrahlt. Abstand des vertikal gestellten UV - Brenners (Firma Original Hanau Quarzlampen GnbH, $\lambda = 366\text{ nm}$) von der Lösung: 2 cm. Nach 2 h wurde der Niederschlag abgefrittet und im Vakuum (10^{-3} Torr) bei RT getrocknet.

Ergebnis: Dunkelgrünes, mikrokristallines $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$.

Ausbeute: 136,7 mg (46%).

Analyse: Ber. C 18,13 H 1,84 Cl 14,29 $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Analyse: Gef. C 18,05 H 3,17 Cl 14,50 $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{Se}_{20}$

IR (KBr): identisch mit IR - Spektrum von V 107.

V 109 - 116 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$

Tabelle 16 : Elektrokristallisation von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$

Nr.	Einwaage						i	t	EK ¹
	TMTSF (448,0)			$(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}_6$ (2105,6)					
	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(h)	
V 109	15,8	0,035	1,4	73,8	0,035	1,4	2,0	66	(+)
V 110	14,7	0,033	1,3	57,4	0,027	1,1	1,0	65	(+)
V 111	20,9	0,047	1,9	66,3	0,032	1,3	2,0	69	+
V 112	8,5	0,019	0,8	50,9	0,024	1,0	1,0	66	-
	30,9	0,069	2,8 ²	81,9	0,039	1,6 ²	10,0	30	-
V 113	20,8	0,046	1,9	62,1	0,029	1,2	2,0	18	(+)
							10,0	3	-
V 114	34,8	0,078	3,1 ²	85,3	0,041	1,6 ²	1,0	456	+
V 115	33,0	0,074	3,0 ²	57,9	0,028	1,1	5,0	92	(+)
V 116	53,0	0,118	3,4 ²	83,0	0,039	1,1	5,0	19	(+)
							0,5	556	+

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute,

+ $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

² gesättigte Lösung mit Bodenkörper.

Lösungsmittel: immer CH_2Cl_2

Ergebnisse:

V 109 : EK: schwarze, senkrecht zum Pt - Draht wachsende Nadeln.

Ausbeute: 5,4 mg (16%); Stromausbeute: 37%.

V 110 : EK: schwarze Nadeln.

V 111 : EK: relativ dicke, schwarze Nadeln, z.T. hohl

(max. $3 \times 0,25 \times 0,2 \text{ mm}^3$).

Ausbeute: 5,5 mg (12%); Stromausbeute: 36%.

T_c - Messung: keine Spur von Supraleitung zwischen 0,58 und 10 K.

V 112 : EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): verwachsene Nadeln; TMTSF - und Leitsalz -
konzentration erhöht; EK ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): verwachsene Nadeln.

Ausbeute: 11,7 mg (17%); Stromausbeute: 29%.

Analyse: Ber. C 12,15 H 1,22 $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$ (2964,8)

Analyse: Gef. C 12,17 H 1,52 $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl}_8\text{I}_6\text{Mo}_6\text{Se}_{12}$

- V 113 :** EK: bis 4 mm lange, dünne, schwarze Nadeln.
Ausbeute: 3,8 mg (8%); Stromausbeute: 52%.
IR (KBr): $\nu_{\text{Mo}-\text{Cl}}$ (296 cm^{-1} , stark; 354 cm^{-1} , mittel).
- V 114 :** EK: bis 3 mm lange, gut ausgebildete, schwarze Nadeln.
Ausbeute: 14,0 mg (18%); Stromausbeute: 28%.
Analyse: Ber. Cl 9,57 I 25,68 Mo 19,42 Se 31,96 (TMTSF)₃(Mo₆Cl₈)I₆ (2964,8)
Analyse: Gef. Cl 9,32 I 25,62 Mo 19,05 Se 31,23 C₃₀H₃₆Cl₈I₆Mo₆Se₁₂
- V 115 :** EK: schwarze Stäbchen.
Ausbeute: 18,06 mg (25%); Stromausbeute: 36%.
Analyse: Ber. C 12,15 H 1,22 (TMTSF)₃(Mo₆Cl₈)I₆ (2964,8)
Analyse: Gef. C 12,11 H 1,58 C₃₀H₃₆Cl₈I₆Mo₆Se₁₂
- V 116 :** EK ($5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 2,4 V): viele schwarze Stäbchen.
EK ($0,5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,1 V): gut ausgebildete, schwarze Stäbchen.
Ausbeute ($0,5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$): 11,1 mg (10%); Stromausbeute: 36%.
- V 117 :**
- Zweck: Darstellung von (TMTSF)₃(Mo₆Br₈)Br₆ durch chemische Oxidation
- Durchführung: 218,0 mg (Et₄N)₂(Mo₆Br₈)Br₆ (0,112 mMol) und 200,0 mg TMTSF (0,446 mMol) wurden in einer Mischung von 25 ml CH₂Cl₂ und 5 ml DMSO gelöst. 0,125 ml H₂O₂ (30%; 0,005 mMol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurden innerhalb von 0,5 h zugetropft. Der Niederschlag wurde nach 1 h abgefrittet und bei RT im Vakuum (10^{-3} Torr) getrocknet.
- Ergebnis: Dunkelgrünes, mikrokristallines (TMTSF)₇(Mo₆Br₈)Br₆.
Ausbeute: 46,4 mg (15%).
Analyse:
Ber. C 17,40 H 1,75 Br 23,16 (TMTSF)₇(Mo₆Br₈)Br₆ (4830,7)
Gef. C 17,62 H 2,04 Br 22,50 C₇₀H₈₄Br₁₄Mo₆Se₂₈

V 118 - 121 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Tabelle 17 : Elektrokristallisation von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Nr.	Einwaage			i			U	t	Lsm.	EK ¹
	TMTSF (448,0)			$(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ (1954,9)						
	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(V)	(d)	
V 118	20,0	0,045	2,1	38,0	0,019	0,9	0,5	0,74	9	MeCN ³ (+)
							1,0	1,1	7	-
V 119	57,7	0,129	6,1 ²	40,8	0,021	1,0	1,0	3,6	1	CH_2Cl_2 ³ -
V 120	57,7	0,129	4,2 ²	40,8	0,021	0,7	1,0	1,1	9	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ 2:1 ³ +
V 121	20,0	0,045	1,8	40,0	0,021	0,8	2,0	1,0	7	MeCN/THF (+) (4:1)

¹ Güte der bei der EK gewachsenen Kristalle : - $\hat{=}$ keine oder schlechte, (+) $\hat{=}$ mäßig gute,

+ $\hat{=}$ gute und ++ $\hat{=}$ sehr gute Einkristalle.

² gesättigte Lösung mit Bodenkörper.

³ mit 1 ml DMSO, um die Löslichkeit des Leitsalzes zu erhöhen.

Ergebnisse:

V 118 : EK ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): dünne, spitz zulaufende schwarze Stäbchen.

EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): dünne, verwachsene Stäbchen.

Ausbeute ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): 7,1 mg (16%); Stromausbeute: 58%.

V 119 : EK: nur fasrige, schwarze Kristalle, verworfen.

V 120 : EK: lange, schwarze Stäbchen ($2 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}^3$).

V 121 : EK: viele dünne, schwarze Plättchen.

Ausbeute: 10,4 mg (23%); Stromausbeute: 27%.

Analyse: Ber. C 11,86 H 1,19 $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ (3038,5)

Analyse: Gef. C 11,26 H 1,25 $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Br}_{14}\text{Mo}_6\text{Se}_{12}$

V 122 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TMTSF})_2\text{AuI}_2$

Einwaage: 21,7 mg = 0,048 mMol = 1,9 mMol/l TMTSF

123,9 mg = 0,179 mMol = 7,2 mMol/l $(\text{nBu}_4\text{N})\text{AuI}_2$

Lösungsmittel: 25 ml THF

Ergebnis: EK ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,47 V; 12 d): viele schwarze Whisker und einige rechteckige Plättchen ($0,45 \times 0,4 \times 0,05 \text{ mm}^3$).

Ausbeute: 9,6 mg (30%).

Analyse: Ber. C 17,83 H 1,80 (TMTSF)₂AuI₂ (1346,9)
Analyse: Gef. C 17,71 H 2,06 C₂₀H₂₄Au₁I₂Se₈
EK (0,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,73 V; 9 d): 2 mm lange, dünne und dickere,
rechteckige schwarze Plättchen.

V 123 :

Zweck: Einkristalle von (TMTSF)₂AuI₂

Einwaage: 26,5 mg = 0,059 mMol = 2,4 mMol/l TMTSF
221,0 mg = 0,319 mMol = 12,8 mMol/l (nBu₄N)AuI₂

Lösungsmittel: 25 ml THF

Ergebnis: EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,62 V; 18 d): bis 4 mm lange, biegsame, schwarze
Whisker.

Ausbeute: 12,7 mg (32%); Stromausbeute: 59%.

Analyse: Ber. Au 14,62 I 18,84 Se 46,90 (TMTSF)₂AuI₂ (1346,9)

Analyse: Gef. Au 14,21 I 18,95 Se 47,48 C₂₀H₂₄Au₁I₂Se₈

V 124 :

Zweck: Einkristalle von (TMTSF)₂AuI₂

Einwaage: 23,6 mg = 0,053 mMol = 2,0 mMol/l TMTSF
220,0 mg = 0,317 mMol = 11,7 mMol/l (nBu₄N)AuI₂

Lösungsmittel: 27 ml TCE

Ergebnis: EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,38 V; 10 d): ausgefrante, schwarze Kristalle.

4.6.7 TTF – Radikalkationen – Salze mit Mo – (Cluster –)Anionen

V 125 :

Zweck: Darstellung von (TTF)₃(Mo₆Cl₈)Cl₆ durch Metathesis

Durchführung:

Methode A: 0,50 g (Mo₆Cl₈)Cl₄ (0,5 mMol) wurden in 25 ml Ethanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0,30 g TTFCIO₄ (1,0 mMol) und 0,3 g nBu₄NCl (1,0 mMol) in einer Mischung aus 75 ml Ethanol und 70 ml MeCN versetzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abgefrittet, dreimal mit 10 ml MeCN gewaschen und im Vakuum (10^{-3} Torr) getrocknet.

Methode B: 1,5 g (nBu₄N)₂(Mo₆Cl₈)Cl₄ (1,05 mMol) wurden in 75 ml MeCN gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von 0,83 g (TTF)₃(BF₄)₂ (1,05 mMol) in 100 ml MeCN gegeben.

Ergebnis: schwarzes, mikrokristallines $(\text{TTF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Ausbeute (A): 0,426 g (76%); Ausbeute (B): 0,36 g (71%).

Analyse: Ber. C 12,83 H 0,72 Cl 29,46 Mo 34,16 S 22,83 $(\text{TTF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

(A): Gef. C 13,01 H 0,82 Cl 29,39 Mo 34,32 S 22,59 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{S}_{12}$

(B): Gef. C 12,92 H 0,54 Cl 29,60 Mo 34,17 S 22,82 (1685,1)

V 126 :

Zweck: Darstellung von $(\text{TTF})_{4,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ durch chemische Oxidation bzw. Methathesis

Durchführung:

Methode A: Eine Lösung von 1,8 g $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (1,5 mMol) und 0,1 ml H_2O_2 (30%; 3,0 mMol) in 100 ml MeCN gab man tropfenweise zu einer Lösung von 0,9 g TTF (4,5 mMol) in 100 ml MeCN. Der unlösliche Niederschlag wurde abgefrittet, zweimal mit 5 ml MeCN gewaschen und unter 10^{-3} Torr getrocknet.

Methode B: 0,28 g $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ (0,36 mMol) wurden in 100 ml MeCN und 10 ml HMPTA gelöst und zu einer Lösung von 0,55 g $(\text{nBu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ (0,36 mMol) in 50 ml Pyridin getropft.

Ergebnis: braunes, mikrokristallines $(\text{TTF})_{4,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Ausbeute (A): 1,73 g (87%); Ausbeute (B): 0,37 g (53%).

Analyse: Ber. C 16,28 H 0,91 Cl 24,92 Mo 28,90 S 28,98 $(\text{TTF})_{4,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

(A): Gef. C 16,37 H 0,98 Cl 24,90 Mo 29,05 S 28,91 $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{S}_{18}$

(B): Gef. C 16,14 H 1,18 Cl 24,85 Mo 28,57 S 29,07 (1991,6)

V 127 - 131 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Tabelle 18 : Elektrokristallisation von $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Nr.	Einwaage						i	U	t	EK
	TTF (204,4)			$(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ (1556,9)			i			
	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	(mg)	(mMol)	(mMol/l)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(V)	(d)	
V 127	25,0	0,122	5,0	94,6	0,061	2,4	0,5	0,99	7	+
							0,4	0,91	1	+
							1,0	1,05	3	-
V 128	25,6	0,125	5,0	84,2	0,054	2,2	2,0	1,1	7	-
V 129	26,5	0,130	5,2	104,3	0,067	2,7	1,0	0,9	9	(+)
V 130	4,5	0,022	1,1	21,0	0,014	0,7	1,0	1,1	4	(+)
V 131	25,0	0,122	4,1	111,5	0,072	2,4	1,0		8	-

Lösungsmittel: MeCN (V 127 - 130); CH₂Cl₂ (V 131).

Ergebnisse:

- V 127 :** EK (0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): kleine, schwarze Plättchen.
EK (0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): ein einziger Einkristall!
EK (1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$): verwachsene und stark verzwilligte, schwarze Kristalle mit vielen glatten Flächen.
Analyse: Ber. C 18,05 H 1,01 (TTF)_{5,5}(Mo₆Cl₈)Cl₆ (2195,9)
Analyse: Gef. C 18,16 H 1,37 C₃₃H₂₂Cl₁₄Mo₆S₂₂
- V 128 :** EK: sehr verwachsene, schwarze Plättchen.
Ausbeute: 11,6 g (23%); Stromausbeute: 84%.
Analyse: Ber. S 32,12 (TTF)_{5,5}(Mo₆Cl₈)Cl₆ (2195,9)
Analyse: Gef. S 31,71 C₃₃H₂₂Cl₁₄Mo₆S₂₂
- V 129 :** EK: ein Plättchen, sonst nur verwachsene Kristalle.
Ausbeute: 7,2 g (14%); Stromausbeute: 81%.
- V 130 :** EK: dicker Überzug von schwarzen Kristallen.
Ausbeute: 3,2 g (36%); Stromausbeute: 81%.
- V 131 :** EK: gelber Anodenüberzug, sehr wenig schwarzer Ansatz.

V 132 :

Zweck: Darstellung von (TTF)(Mo₆Cl₈)Cl₆

Durchführung: 0,150 g TTfCl₂ (0,545 mMol) wurden in 200 ml MeCN z.T. gelöst. Durch die Zugabe von einigen Tropfen DMSO (Erhöhung der Löslichkeit) färbte sich die Lösung dunkel. Sie wurde durch Einleiten von Chlor wieder hellgelb. Nun wurde eine Lösung von 0,545 g (Mo₆Cl₈)₄ (0,545 mMol) in 50 ml Ethanol und 10 ml DMSO zugetropft. Nach zwei Monaten wurde der grüne Bodenkörper abgefrittet und bei RT im Vakuum (10⁻³ Torr) getrocknet.

Ergebnis: grünes "(TTF)_{4,5}(Mo₆Cl₈)₆"

Ausbeute: gef.: 63,6 mg.

Analyse : Ber.: C 16,28 H 0,85 "(TTF)_{4,5}(Mo₆Cl₈)₆" (1991,6)

Analyse : Gef.: C 16,96 H 1,24 C₂₇H₁₈Cl₁₄Mo₆S₁₈

V 133 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Einwaage: 26,0 mg = 0,127 mMol = 3,2 mMol/l TTF

107,0 mg = 0,055 mMol = 2,2 mMol/l $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Lösungsmittel: 25 ml MeCN

Ergebnis: EK ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,90 V; 5 d): ein großer, schwarzer Kristall mit glatten Flächen, rings um die Platinanode gewachsen ($1,1 \times 1,1 \times 1,0 \text{ mm}^3$).

EK ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,91 V; 10 d): große, schwarze Kristalle mit vielen Stufen und Ecken, neben einigen gut ausgebildeten, würfelförmigen Einkristallen.

V 134 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Einwaage: 34,40 mg = 0,168 mMol = 6,7 mMol/l TTF

93,7 mg = 0,048 mMol = 1,9 mMol/l $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$

Lösungsmittel: 25 ml MeCN

Ergebnis: EK ($1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 0,95 V; 1 d): mäßig verwachsene, schwarze Platten ($0,6 \times 0,4 \times 0,2 \text{ mm}^3$).

EK ($2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 1,2 V; 11 d): große, meist verwachsene schwarze Kristalle mit z.T. rauen Flächen.

Ausbeute: 24,6 mg (29%); Stromausbeute: 85%.

Analyse:

Ber. C 14,06 H 0,79 S 25,03 $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ (2818,3)

Gef. C 14,15 H 0,94 S 24,68 $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{Br}_{14}\text{Mo}_6\text{S}_{22}$

V 135 :

Zweck: Einkristalle von $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$ durch chemische Oxidation mit MoCl_5

Durchführung: 0,30 mg MoCl_5 (1,1 mMol) wurden in 10 ml MeCN gelöst. Dazu tropfte man eine Lösung von 0,168 g TTF (0,82 mMol) in 10 ml MeCN. Ein Teil des mikrokristallinen, braunen Pulverniederschlags wurde in heißem MeCN gelöst und innerhalb von 6 h auf RT abgekühlt.

Ergebnis: schwarze, würfelförmige Einkristalle.

Röntgenstrukturuntersuchung: $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$

Die Pulveranalyse entspricht nicht der röntgenographisch bestimmten Zusammensetzung der durch Umkristallisation erhaltenen Einkristalle.

Ausbeute (Pulver): 0,21 g

Analyse: Ber. C 23,46 H 1,31 S 41,74 $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$ (921,7)

Analyse: Gef. C 17,66 H 1,61 S 21,17 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{Mo}_1\text{S}_{12}$

5. Röntgendaten

Die wichtigsten Kristall- und Messdaten der neuen synthetisierten Verbindungen sind unten aufgelistet. Alle angeführten Einkristalle sind schwarz. Die Strukturuntersuchungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS bei 23° C unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit Lorentz- und Polarisationskorrektur. Zur Strukturlösung wurden Patterson und Fourier-Techniken verwendet (ENRAF-NONIUS Structure Determination Package oder SHELX-76). Die Strukturen wurden mit diagonalen Block- und Vollmatrix-Rechnung verfeinert. Verfeinerungen mit den H-Atomen erbrachten bei Raumtemperatur keine Verbesserung des R-Wertes. Die H-Atome wurden bei den ET-Strukturen nur bei gesplitteten Positionen der ET-Ethylengruppen mitverfeinert. Die verwendeten Streufaktoren und die anormalen Dispersionskoeffizienten stammen aus: D. T. Cromer and J. T. Waber, "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England (1974).

$\beta - (\text{ET})_2(\text{I}_3)_0,999(\text{AuI}_2)_0,001$

Kristalldaten: $a = 6,601(2) \text{ \AA}$, $b = 9,080(2) \text{ \AA}$, $c = 15,253(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 94,41(2)^\circ$, $\beta = 95,56(2)^\circ$, $\gamma = 109,74(2)^\circ$; $V = 850,6(2) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,43 \times 0,32 \times 0,13 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P\bar{1}$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,24 \text{ g cm}^{-3}$. $\omega - 2\theta$ Scans im Bereich $1,0^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$, 4935 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 36,88 \text{ cm}^{-1}$), 8 Ψ Scans im θ -Bereich mit $9,41^\circ \leq \theta \leq 18,92^\circ$ und $81,52^\circ \leq \chi \leq 89,31^\circ$.

$R = 0,042$, $R_w = 0,058$ ($R_w = \sigma^2 |F_o| = [\sigma^2(I) + (P \times |F_o|^2)^2]^{0,5}$, $\sigma |F_o| = \sigma^2 |F_o| / 2 \times |F_o|$ und $w = 1 / \sigma^2 |F_o| = 4 \times |F_o|^2 / (\sigma^2 |F_o|)^2$, $P = 0,040$) für 3999 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 247 verfeinerte Parameter. Restliche Elektronendichte: $+1,1$ bzw. $-2,4$ Elektronen / $\text{\AA}^3$ in der Nähe des I_3^- -Ions. C-H fixiert auf $0,95 \text{ \AA}$.

$\beta - (\text{ET})_2\text{AuI}_2$

Kristalldaten: $a = 6,600(3) \text{ \AA}$, $b = 8,986(3) \text{ \AA}$, $c = 15,364(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 95,07(2)^\circ$, $\beta = 96,18(3)^\circ$, $\gamma = 110,66(3)^\circ$; $V = 839,8(3) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,40 \times 0,30 \times 0,17 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P\bar{1}$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,41 \text{ g cm}^{-3}$. $\omega - 2\theta$ Scans im Bereich $1,0^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$, 5045 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 71,63 \text{ cm}^{-1}$), 8 Ψ Scans im θ -Bereich mit $9,79^\circ \leq \theta \leq 17,17^\circ$ und $80,06^\circ \leq \chi \leq 87,46^\circ$. $R = 0,031$, $R_w = 0,033$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{0,5}$, $w = 1$) für 3794 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 181 verfeinerte Parameter.

β - (ET)₂(I₃)_{0,74}(AuI₂)_{0,26}

Kristalldaten: $a = 6,593(1) \text{ \AA}$, $b = 9,054(3) \text{ \AA}$, $c = 15,270(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 94,49(2)^\circ$, $\beta = 95,62(1)^\circ$, $\gamma = 110,06(2)^\circ$; $V = 845,9(2) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,50 \times 0,22 \times 0,13 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P \bar{1}$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,38 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,0^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$, 4391 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 46,07 \text{ cm}^{-1}$), 7 Ψ Scans im θ -Bereich mit $9,27^\circ \leq \theta \leq 18,80^\circ$ und $80,34^\circ \leq \chi \leq 86,74^\circ$. $R = 0,042$, $R_w = 0,045$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1,0$ für $F < \text{Threshold}$ und $w = (\text{Threshold}/F)^2$ für $F \geq \text{Threshold}$; $\text{Threshold} = 625,0$) für 3479 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 190 verfeinerte Parameter.

β - (ET)₂IBr₂

Kristalldaten: $a = 6,587(1) \text{ \AA}$, $b = 8,978(2) \text{ \AA}$, $c = 15,100(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 93,86(1)^\circ$, $\beta = 95,00(1)^\circ$, $\gamma = 110,60(1)^\circ$; $V = 828,1(2) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,37 \times 0,27 \times 0,13 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P \bar{1}$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,12 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,5^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$, 4981 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 43,36 \text{ cm}^{-1}$), 8 Ψ Scans im θ -Bereich mit $6,84^\circ \leq \theta \leq 15,94^\circ$ und $-80,55^\circ \leq \chi \leq -87,01^\circ$. $R = 0,036$, $R_w = 0,039$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1,0$ für $F < \text{Threshold}$ und $w = (\text{Threshold}/F)^2$ für $F \geq \text{Threshold}$; $\text{Threshold} = 597,0$) für 3384 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 181 verfeinerte Parameter.

ξ - (ET)₂AuBr₂

Kristalldaten: $a = 5,706(2) \text{ \AA}$, $b = 9,014(2) \text{ \AA}$, $c = 16,349(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 92,05(1)^\circ$, $\beta = 97,65(1)^\circ$, $\gamma = 102,95(2)^\circ$; $V = 810,3(2) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,40 \times 0,35 \times 0,20 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P \bar{1}$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,32 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,0^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$, 4842 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 80,21 \text{ cm}^{-1}$), 7 Ψ Scans im θ -Bereich mit $7,51^\circ \leq \theta \leq 14,79^\circ$. $R = 0,057$, $R_w = 0,046$ ($w = 1,73 / \sigma^2 |F_o|$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$) für 3299 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 178 verfeinerte Parameter.

ξ - (ET)₄(Mo₆Cl₈)Cl₆(THF)

Kristalldaten: $a = 9,561(2) \text{ \AA}$, $b = 12,400(3) \text{ \AA}$, $c = 19,325(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 92,86(2)^\circ$, $\beta = 91,33(2)^\circ$, $\gamma = 110,18(2)^\circ$; $V = 2146(1) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,53 \times 0,20 \times 0,05 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P \bar{1}$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,08 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,5^\circ \leq \theta \leq 25,0^\circ$, 6974 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 20,57 \text{ cm}^{-1}$), 8 Ψ Scans im

θ - Bereich mit $6,63^\circ \leq \theta \leq 16,91^\circ$ und $-79,11^\circ \leq \chi \leq -86,71^\circ$. $R = 0,050$, $R_w = 0,068$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1,0$ für $F < \text{Threshold}$ und $w = (\text{Threshold}/F)^2$ für $F \geq \text{Threshold}$; $\text{Threshold} = 354,5$) für 5394 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 510 verfeinerte Parameter.

$\xi - (\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$

Kristalldaten: $a = 7,758(2) \text{ \AA}$, $b = 10,555(2) \text{ \AA}$, $c = 18,371(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,45(2)^\circ$, $\beta = 94,16(2)^\circ$, $\gamma = 101,31(2)^\circ$; $V = 1471,0(2) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,23 \times 0,20 \times 0,10 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P \bar{1}$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,30 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,5^\circ \leq \theta \leq 25,0^\circ$, 7190 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 100,97 \text{ cm}^{-1}$), 8Ψ Scans im θ - Bereich mit $7,01^\circ \leq \theta \leq 12,67^\circ$ und $76,94^\circ \leq \chi \leq 86,44^\circ$. $R = 0,058$, $R_w = 0,073$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1,0$ für $F < \text{Threshold}$ und $w = (\text{Threshold}/F)^2$ für $F \geq \text{Threshold}$; $\text{Threshold} = 304,9$) für 4386 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 280 verfeinerte Parameter.

$t - (\text{ET})_2\text{AuBr}_2$

Kristalldaten: $a = 6,708(2) \text{ \AA}$, $b = 7,816(3) \text{ \AA}$, $c = 31,708(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 93,48(2)^\circ$, $\beta = 90,01(2)^\circ$, $\gamma = 90,00(3)^\circ$; $V = 1659,4(3) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,53 \times 0,17 \times 0,17 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P 2/n$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,25 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,0^\circ \leq \theta \leq 25,0^\circ$, 2496 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 77,97 \text{ cm}^{-1}$), 8Ψ Scans im θ - Bereich mit $5,23^\circ \leq \theta \leq 13,2^\circ$. $R = 0,050$, $R_w = 0,067$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1,0$ für $F < \text{Threshold}$ und $w = (\text{Threshold}/F)^2$ für $F \geq \text{Threshold}$; $\text{Threshold} = 479,9$) für 1903 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 181 verfeinerte Parameter.

$t - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$

Kristalldaten: $a = 7,912(3) \text{ \AA}$, $b = 6,714(1) \text{ \AA}$, $c = 30,919(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00(1)^\circ$, $\beta = 91,29(3)^\circ$, $\gamma = 90,00(3)^\circ$; $V = 1642,1(3) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,37 \times 0,12 \times 0,06 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P 2/n$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,06 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,0^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$, 2955 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 54,72 \text{ cm}^{-1}$), 10Ψ Scans im θ - Bereich mit $7,77^\circ \leq \theta \leq 13,00^\circ$ und $80,95^\circ \leq \chi \leq 88,24^\circ$. $R = 0,038$, $R_w = 0,047$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1$) für 2094 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 190 verfeinerte Parameter.

$\eta - (\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$

Kristalldaten: $a = 36,517(7) \text{ \AA}$, $b = 4,254(1) \text{ \AA}$, $c = 22,117(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00(2)^\circ$, $\beta = 111,38(2)^\circ$, $\gamma = 90,00(2)^\circ$; $V = 3199,3(5) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,2 \times 0,2 \times 0,06 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $C2/c$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,11 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,0^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$, 4636 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 56,18 \text{ cm}^{-1}$), 8 Ψ Scans im θ -Bereich mit $10,62^\circ \leq \theta \leq 22,95^\circ$ und $-22,63^\circ \leq \chi \leq -31,58^\circ$. $R = 0,032$, $R_w = 0,037$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1$) für 2721 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 207 verfeinerte Parameter.

$(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$

Kristalldaten: $a = 10,384(4) \text{ \AA}$, $b = 12,372(3) \text{ \AA}$, $c = 19,616(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 98,85(2)^\circ$, $\beta = 91,45(2)^\circ$, $\gamma = 110,43(2)^\circ$; $V = 2325,0(4) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,37 \times 0,35 \times 0,10 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $P\bar{1}$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 2,36 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,5^\circ \leq \theta \leq 25,0^\circ$, 7329 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 37,00 \text{ cm}^{-1}$), 7 Ψ Scans im θ -Bereich mit $7,96^\circ \leq \theta \leq 10,38^\circ$ und $79,12^\circ \leq \chi \leq 84,37^\circ$.

$R = 0,054$, $R_w = 0,068$ ($R_w = \sigma^2 |F_o| = [\sigma^2(I) + (P \times |F_o|^2)^2]^{0.5}$, $\sigma |F_o| = \sigma^2 |F_o|/2 \times |F_o|$ und $w = 1/\sigma^2 |F_o| = 4 \times |F_o|^2 / (\sigma^2 |F_o|)^2$, $P = 0,040$) für 5609 beobachtete Reflexe $I \geq 2\sigma(I)$ und 526 verfeinerte Parameter.

$(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$

Kristalldaten: $a = 11,738(1) \text{ \AA}$, $b = 11,744(2) \text{ \AA}$, $c = 11,665(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00(2)^\circ$, $\beta = 90,00(1)^\circ$, $\gamma = 90,00(2)^\circ$; $V = 1608,0(2) \text{ \AA}^3$.

Messdaten: Kristallgröße: $(0,20 \times 0,17 \times 0,17 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe: $Pb\bar{m}$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1,90 \text{ g cm}^{-3}$. ω - 2θ Scans im Bereich $1,5^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$, 2394 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 16,66 \text{ cm}^{-1}$), 8 Ψ Scans im θ -Bereich mit $15,13^\circ \leq \theta \leq 77,50^\circ$ und $7,39^\circ \leq \chi \leq 87,84^\circ$. $R = 0,043$, $R_w = 0,056$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1,0$ für $F < \text{Threshold}$ und $w = (\text{Threshold}/F)^2$ für $F \geq \text{Threshold}$; $\text{Threshold} = 399,7$) für 1251 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 109 verfeinerte Parameter. Restliche Elektronendichte: $+0,54$ bzw. $-1,08$ Elektronen / $\text{\AA}^3$.

$(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$

Kristalldaten: $a = 11,773(1) \text{ \AA}$, $b = 11,796(2) \text{ \AA}$, $c = 23,785(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 100,43(2)^\circ$, $\beta = 100,31(2)^\circ$, $\gamma = 101,64(2)^\circ$; $V = 3101,1(2) \text{ \AA}^3$.

(TTF)_{5,5}(Mo₆Br₈)Br₆

Kristalldaten: $a = 12,104(1) \text{ \AA}$, $b = 12,111(2) \text{ \AA}$, $c = 24,340(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 101,00(2)^\circ$,
 $\beta = 100,99(3)^\circ$, $\gamma = 101,70(2)^\circ$; $V = 3330,8(4) \text{ \AA}^3$.

(TMTSF)₃(Mo₆Cl₈)I₆

Kristalldaten: $a = 22,479(2) \text{ \AA}$, $b = 22,479(2) \text{ \AA}$, $c = 13,860(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00(2)^\circ$,
 $\beta = 90,00(2)^\circ$, $\gamma = 90,00(2)^\circ$; $V = 7003,7(2) \text{ \AA}^3$.

"(ET)₂Cl₂"

Kristalldaten: $a = 11,217(3) \text{ \AA}$, $b = 13,880(5) \text{ \AA}$, $c = 15,892(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 94,63(3)^\circ$,
 $\beta = 109,13(3)^\circ$, $\gamma = 97,10(3)^\circ$; $V = 2300,1(3) \text{ \AA}^3$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können bei Prof. Dr. E. Amberger, Institut für Anorganische Chemie, D-8000 München 2, Meiserstraße 1, angefordert werden.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Sechszwanzig neue Radikalkationen - Salze der organischen Donoren Tetrathiafulvalen (TTF), Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF) und Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen (ET) wurden synthetisiert. Als Darstellungsmethoden kamen chemische bzw. elektrochemische Oxidation und Metathesis zum Einsatz. Einkristalle für die Röntgenstrukturbestimmung und die physikalischen Messungen (Sprungtemperatur T_c , elektrische Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften) konnten in erster Linie durch Elektrokristallisation (EK) gewonnen werden. Die elektronischen Eigenschaften der neuen Verbindungen reichen von supraleitenden Einkristallen bis zu elektrisch isolierenden Überzügen.

ET - Radikalkationen - Salze. Vor dieser Arbeit war nur $(ET)_2ReO_4$ ($T_c = 2$ K, $p = 4,5$ kbar) als supraleitendes ET - Salz bekannt. Die Supraleitung dieser Verbindung konnte allerdings nie reproduziert werden. 1984 fand Yagubskii et. al. mit $\beta - ET_2I_3$ den ersten Normaldrucksupraleiter des ET. In dieser Arbeit wurde zuerst folgende Design - Strategie für neue supraleitende ET - Verbindungen verfolgt: Für die elektrische Leitung ist das Schwefelnetzwerk in der zweidimensionalen ET - Schicht sehr wichtig. Durch kürzere lineare Anionen sollten die zwischenmolekularen S...S - Wechselwirkungen in der Donorschicht verstärkt und damit die Sprungtemperatur erhöht werden. Die Länge der Anionen X der hier beschriebenen $(ET)_2X$ - Salze nimmt in dieser Reihenfolge ab: I_3 : 10,1 Å; I_2Br : 9,7 Å; AuI_2 : 9,4 Å; IBr_2 : 9,3 Å, $Au(CN)_2$: 9,2 Å; $AuBr_2$: 8,7 Å.

Mit $\beta - (ET)_2AuI_2$ gelang die Synthese eines neuen Supraleiters mit der höchsten Sprungtemperatur ($T_c = 3,3 - 4$ K) aller organischen Normaldrucksupraleiter. Der supraleitende Zustand ist bei organischen Supraleitern jedoch nicht immer eine Volumeneigenschaft. An $\beta - (ET)_2AuI_2$ und an dem ebenfalls in dieser Arbeit durch EK synthetisierten $\beta - (ET)_2IBr_2$ ($T_c \approx 2$ K) wurde durch Messung der diamagnetischen Abschirm - und Meissner - Suszeptibilitäten zum ersten Mal nachgewiesen, daß es sich bei diesen Verbindungen um Volumensupraleiter handelt. Der supraleitende Volumenanteil der Einkristalle beträgt mindestens 36 bzw. 45%. Der Übergang zur Supraleitung ist selbst im kleinsten magnetischen Feld breit und weist auf eine T_c - Verteilung mit einer Breite von ca. 1 K hin. Die supraleitenden Verbindungen können den Typ(II) - Supraleitern zugeordnet werden. Das durch EK gewonnene $\beta - (ET)_2I_2Br$ wurde bis 1,2 K auch unter einem Druck von 1,5 kbar nicht supraleitend. Die Orientierungsunordnung des asymmetrischen Anions ($Br - I - I$) und sein dadurch wahllos orientiertes elektrisches Dipolmoment unterdrücken die Supraleitung. Die höhere Sprungtemperatur des $\beta - (ET)_2AuI_2$ im Vergleich zum $\beta - (ET)_2IBr_2$ mit dem nur um 0,1 Å kürzeren Anion war der erste

Hinweis, daß nicht die Anionenlänge allein die Sprungtemperatur bestimmt. Von $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ existiert noch eine Hoch- T_c -Phase mit einer maximalen T_c von 8 K, die nur nach einer speziellen Druck-Temperatur-Behandlung gewonnen werden kann. Für das stabile Auftreten der Hoch- T_c -Struktur des $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ könnte das Trijodid schon zu lang sein. Deshalb wurde in dieser Arbeit versucht, geringe Mengen von AuI_2^- in das $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ einzubauen: Das supraleitende $\beta-(\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,999}(\text{AuI}_2)_{0,001}$ kristallisierte bei der EK aus einer THF Lösung mit 4% $n\text{Bu}_4\text{NAuI}_2$ und besitzt ein um $2-6 \text{ \AA}^3$ kleineres Elementarzellvolumen als das $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ anderer Autoren. Die Zumischung von nur 0,1% AuI_2^- führte bei diesem Salz zu einer Halbierung der Sprungtemperatur ($T_c = 0,67 \text{ K}$) im Vergleich zum $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$. Auch im $\beta-(\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$ wurde das Trijodidanion selektiv eingebaut. Dieses Radikalkationen-Salz wurde ebenfalls durch elektrochemische Oxidation synthetisiert. $\beta-(\text{ET})_2(\text{I}_3)_{0,76}(\text{AuI}_2)_{0,24}$ zeigte keine Spur von Supraleitung bis 1,2 K unter Normaldruck. Die Unordnung in der Besetzung der Anionenstellen und wahrscheinlich auch die im Vergleich zum $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ erhalten gebliebene Konformationsunordnung einer der Ethylengruppen des ET führt zur Unterdrückung der Supraleitung. Alle bisher beschriebenen Verbindungen sind isostrukturell ($P \bar{1}$). Sie weisen eine weitgehend isotrope zweidimensionale ET-Schicht aus zwei sich durchdringenden, stufenartigen Anordnungen paralleler ET-Moleküle auf. Diese gewellte Packung von ETs wird in Richtung der langen ET-Achse durch zweidimensionale Anionenschichten verknüpft. Die Substitution des IBr_2^- im $\beta-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ durch das nur um $0,1 \text{ \AA}$ kürzere $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ergab bei der EK kein supraleitendes " $\beta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ", sondern Einkristalle des nicht supraleitenden $\eta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und des halbleitenden $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$. Diese zwei neuen Strukturtypen besitzen im Vergleich zu den β -Strukturen verschiedene Kation-Anion-Wechselwirkungen. Neben der Anionenlänge ist also die Pearson-Weichheit der Anionen von entscheidender Bedeutung für die Ausbildung des Strukturtyps und die elektronischen Eigenschaften. Im $\eta-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ findet man eine nur wenig anisotrope zweidimensionale ET-Schicht mit zueinander verkippten, parallelen ET-Doppelstapeln. Diese Verbindung könnte unter Druck supraleitend werden. Sie weist auch eine verblüffende strukturelle Ähnlichkeit zu dem supraleitenden $(\text{TTF})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ auf. In $t-(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ sind die parallelen ET-Moleküle im Stapel gegeneinander verdreht und stark dimerisiert. Sie bilden senkrecht zur Stapelrichtung eindimensionale ET-Doppelbänder. Die resultierende schwache zwischenmolekulare Überlappung der ET-Orbitale im Doppelband und die Ladungsdichtewelle im Stapel erklärt das nur halbleitende Verhalten. Die Verwendung des im Vergleich zum AuI_2^- härteren und zum $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ noch kürzeren AuBr_2^- bei der EK führte auch nicht zu einer β -Struktur, sondern zu $\xi-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ mit

nur noch einer einzigen stufenartigen Anordnung von ET-Molekülen. Die dazu quer verlaufende, zweite ET-Stufenabfolge der β -Struktur wurde durch eine Drehung der ET-Moleküle um 30° in ein ET-Band mit kürzeren S...S-Zwischenstapelabständen umgewandelt. Die verbleibende ET-Stufenpackung besitzt nur noch eine reduzierte Zahl von kurzen S...S-Abständen unter der S...S-van-der-Waals-Radiensumme ($3,7 \text{ \AA}$). Das bis zu $0,5 \text{ K}$ metallische $\xi-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ wird bei Normaldruck nicht supraleitend. ξ -Strukturen wurden auch mit einem oktaedrischen Molybdäncluster und einem trigonal planaren Anion erhalten. Sie stellen eine neue kristallographische Klasse unter den ET-Salzen dar. Die ξ -Phasen kristallisierten trotz verschiedener Symmetrie, Ladung und Größe der Anionen und unterschiedlicher Stöchiometrie. Die Zweidimensionalität der ET-Schicht, gemessen an Zahl und Länge der kurzen S...S-Abstände, nimmt in dieser Reihenfolge ab: β -Strukturen $\rightarrow \xi-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2 \rightarrow \xi-(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF}) \rightarrow \xi-(\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$. Die Überlappung der ET-Moleküle im Stapel wechselt von "Doppelbindung-über-Ring" in den β -Strukturen zu "ET-Rand-über-ET-Rand" in den ξ -Strukturen. Bei der EK mit ET und $n\text{Bu}_4\text{AuBr}_2$ wuchsen auch Einkristalle des halbleitenden $t-(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$. Einkristalle von $(\text{ET})_2\text{X}$ -Verbindungen mit $\text{X} = \text{SCN}, \text{OCN}, \text{N}_3, \text{AgI}_2, \text{TlI}_2, \text{Tl}(\text{SCN})_2, \text{Au}(\text{N}_3)_2, \text{CN}$ und Br konnten nicht erhalten werden. Statt einer Verbindung $(\text{ET})_2\text{TlCl}_2$ kristallisierten bei der EK mit $\text{TlCl/KCl}/(18) - \text{K} - 6$ Einkristalle von " $(\text{ET})_2\text{Cl}_2$ ".

Die Synthese und Struktur des organischen Donor-Cluster-Hybrids $\xi-(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ zeigte, daß sich auch mit Clusteranionen zweidimensionale ET-Schichten bilden können. Der Ersatz der äußeren Chloride durch Jodide führte zu einer Mischung verschiedener ET-Strukturtypen im schwarzen $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6(\text{THF})_2$. Im Unterschied zu $\xi-(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ existieren in dieser Verbindung auch kurze Abstände der Schwefelatome zu den inneren Halogenatomen des Clusters, d. h. kurze S...Cl-Abstände $\leq 3,65 \text{ \AA}$. Stapel- und stufenartig angeordnete ET-Dimere, die zueinander verkippt sind, bilden ein ET-Doppelband mit kurzen zwischenmolekularen S...S-Abständen und relativ kurzen S...I-Abständen zum Cluster. Da etwa jedes zweite Anion eine neue Struktur im ET-System hervorbringt, scheint es nicht ausgeschlossen auch dreidimensionale Metalle und Supraleiter mit dem ET-Molekül synthetisieren zu können. Die Struktur des durch EK hergestellten $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$ konnte noch nicht gelöst werden. Die Darstellung von $(\text{ET})_2\text{X}$ -Einkristallen mit $\text{X} = \text{AuBr}_4^-, \text{TlBr}_4^-$ und $\text{Au}(\text{N}_3)_4^-$ scheiterte an der Zersetzlichkeit bzw. der Oxidationswirkung der Anionen. Mit den weichen Übergangsmetallanionen MoS_4^{2-} und ReS_4^- erhielt man nur unbrauchbare, brüchige schwarze Filme. Mit dem Tetrafluoroboration BF_4^- wuchsen keine Kristalle. Mit zu kleinen einatomigen, linearen und tetraedri-

schen Anionen ließen sich fast nie Einkristalle züchten. Mit Quecksilberchlorid- und Quecksilberjodidanionen wuchsen bei den Elektrokristallisationen keine ET-Salze mit einem trigonal planaren Anion wie im $\xi - (\text{ET})_3(\text{HgBr}_3)_2$. Stattdessen erhielt man $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$. Es wurde eine geeignete Darstellungsmethode für die Züchtung von größeren Einkristallen dieser Verbindung entwickelt. $(\text{ET})_2\text{HgI}_3$ -Einkristalle bildeten sich durch EK mit $n\text{Bu}_4\text{NHgI}_3$. Mit $n\text{Bu}_4\text{NHgI}_4$ wuchsen keine Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse der beiden letzten Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen.

TMTSF – Radikalkationen – Salze. Durch Oxidation mit H_2O_2 oder durch UV – Bestrahlung einer Lösung von TMTSF und $(n\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ wurde das grüne $(\text{TMTSF})_5(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ gewonnen. Mit dem reinen Chlorcluster wuchs bei der EK in CH_2Cl_2 nur ein isolierender, grüner, mikrokristalliner Überzug. Leitende schwarze Nadeln von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$ erhielt man dagegen bei der EK mit $(n\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{I}_6$ unter den gleichen Bedingungen. Chemische Oxidation mit H_2O_2 führte zu $(\text{TMTSF})_7(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$. Die elektrochemische Oxidation ergab schwarze Einkristalle von $(\text{TMTSF})_3(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$. Die EK selektierte die Kristalle mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit. Schwarze Whisker von halbleitendem $(\text{TMTSF})_2\text{AuI}_2$ wurden durch elektrochemische Oxidation hergestellt.

TTF – Radikalkationensalze. Schwarze Einkristalle von $(\text{TTF})_3\text{MoCl}_6$ wurden durch chemische Oxidation von TTF durch MoCl_5 in MeCN synthetisiert. In der zweidimensionalen TTF – Schicht sind die TTF – Moleküle symmetrisch Fläche – über – Fläche gestapelt. Die TTF – Moleküle in den senkrecht zueinander angeordneten TTF – Trimeren sind durch kurze S...S – Inner – und S...S – Zwischenstapelabstände miteinander verbunden. Schwarzes $(\text{TTF})_3(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ kristallisierte durch Metathesis mit $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$. Das braune $(\text{TTF})_{4,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ fiel durch Oxidation des TTFs mit H_2O_2 in Gegenwart von $(n\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ aus. Durch EK gewann man Einkristalle von $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$ und $(\text{TTF})_{5,5}(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6$.

7. Literatur

- (1) M.R. Beasley, T.H. Geballe; *Phys. Today* **36** (10), 60 (1984).
- (2) E. Amberger, U. Siefken; *J. Less - Common. Met.* **75**, 273 (1980).
- (3) J.G. Bednorz, K.A. Müller; *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- (4) R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg, E.A. Rietman; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987).
- (5) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).
- (6) a) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietman; S. Zahurak, G.P. Espinosa; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676 (1987). b) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.H. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- (7) D.D. Eley; *Nature (London)* **162**, 189 (1948).
- (8) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga; *Nature (London)* **173**, 168 (1954).
- (9) J.S. Miller: *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1 - 3, Plenum Press, New York (1982).
- (10) J.B. Torrance; *Acc. Chem. Res.* **12**, 79 (1979).
- (11) J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer; *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957); *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- (12) W.A. Little; *Phys. Rev.* **134A**, 1416 (1964).
- (13) K. Bechgaard, D. Jerome; *Spektrum Wiss. Nr.* 9, 38 (1982).
- (14) F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1453 (1970).
- (15) T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, D.O. Cowan; *Acta Cryst.* **B30**, 763 (1974).
- (16) E.M. Engler; *Chemtech.* **6**, 274 (1976).
- (17) M.L. Khidekel, E.I. Zhilyaeva; *Synth. Met.* **4**, 1 (1981).
- (18) D. Jerome, H. Schulz; *Adv. Phys.* **31**, 299 (1982).
- (19) R.E. Peierls: "Quantum Theory of Solids", Seite 107, Oxford Univ. Press, London und New York (1954).
- (20) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard; *J. Phys. Lett. (Paris)* **41**, 95 (1980).
- (21) K. Andres, F. Wudl, D.B. McWhan, G.A. Thomas, D. Nalewajek, A.L. Stevens; *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1449 (1980); b) K. Bechgaard; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79**, 1 (1982).
- (22) a) J.M. Williams; *Prog. Inorg. Chem.* **33**, 183 (1985). b) T.J. Kistenmacher; *Solid State Commun.* **60**, 913 (1986).

- (23) a) R.C. Lacoe, P.M. Chaikin, F. Wudl, E. Aharon - Shalom; J. Phys. Colloq. **44**, 767 (1983). b) F. Gross, H. Schwenk, K. Andres, F. Wudl, S. D. Cox, J. Brennan; Phys. Rev. B **30**, 1282 (1984).
- (24) a) K. Bechgaard, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, J.C. Scott; J. Am. Chem. Soc. **103**, 2440 (1981). b) R. Moret, J.P. Pouget, R. Comes, K. Bechgaard; J. Phys. Lett. **46**, 1521 (1985).
- (25) G.Saito, T.Enoki, K.Toriumi, H.Inokuchi; Solid State Commun. **42**, 557 (1982).
- (26) S.S.P. Parkin, E.M. Engler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J.C. Scott, R.L. Greene, Phys. Rev. Lett. **50**, 270 (1983).
- (27) E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn; Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), Kyoto, Japan (1986), Synth. Met. **19**, 605 (1986).
- (28) E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn; Angew. Chem. **97**, 968 (1985).
- (29) C. P. Heidmann, H. Veith, K. Andres, H. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger; Solid State Commun. **57**, 161 (1986).
- (30) H. Veith, F. Gross, C.P. Heidmann, K. Andres, H. Fuchs, E. Amberger; Proceedings of the Yamada Conference XV on Physics and Chemistry of Quasi One - Dimensional Conductors, Japan (1986), Physica B **143**, 360 (1986).
- (31) E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn; Angew. Chem. **98**, 751 (1986).
- (32) E. Amberger, K. Polborn, H. Fuchs; Angew. Chem. **98**, 749 (1986).
- (33) H. Fuchs, S. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger; Inorg. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht (Dezember 1986).
- (34) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
- (35) E.B. Yagubskii, I.F. Shchegolev, V.N. Laukhin, P.A. Kononovich, M.V. Kartsovnik, A.V. Zvarykina, L.I. Buravov; JETP **39**, 12 (1984).
- (36) K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H.W. Helberg, I. Hennig, H.J. Keller, H.W. Schäfer, D. Schweitzer; Mol. Cryst. Liq. Cryst. **107**, 45 (1984).
- (37) R.P. Shibaeva, V.F. Kaminskii, E.B. Yagubskii; Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 361 (1985).
- (38) a) H. Veith, C.P. Heidmann, F. Gross, A. Lerf, K. Andres, D. Schweitzer; Solid State Commun. **56**, 1015 (1985). b) V.N. Laukhin, E.E. Kostyuchenko, Yu.V. Sushko, I.F. Shchegolev, E.B. Yagubskii; JETP Lett. **41**, 81 (1985). c) M. Tokumoto, K. Murata, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Kajimura, T. Ishiguro; Solid State Commun. **54**, 1031 (1985). d) I.F. Shchegolev, E.B. Yagubskii, V.N. Laukhin; Mol. Cryst. Liq. Cryst. **126**, 365 (1985).
- (39) F.Creuzet, D.Jerome, D.Schweitzer, H.J.Keller; Europhys.Lett. **1**, 461 (1986).
- (40) J.M. Williams, H.H. Wang, M.A. Beno, T.J. Emge, L.M. Sowa, P.T. Copps,

- F. Behroozi, L.N. Hall, K.D. Carlson, G.W. Crabtree; *Inorg. Chem.* **23**, 3839 (1984).
- (41) A. Bondi; *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- (42) a) P.C.W. Leung, T.J. Emge, M.A. Beno, H.H. Wang, J.M. Williams, V. Petricek, P. Coppens; *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6184 (1985). b) J.M. Williams, P.C.W. Leung, T.J. Emge, H.H. Wang, M.A. Beno; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119**, 347 (1985). c) M.H. Whangbo, J.M. Williams, A.J. Schultz, T.J. Emge, M.A. Beno; *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 90 (1987).
- (43) M. Tokumoto, H. Bando, K. Murata, H. Anzai, N. Kinoshita, K. Kajimura, T. Ishiguro, *Synth. Met.* **13**, 9 (1986).
- (44) E.B. Yagubskii, I.F. Shchegolev, R.P. Shibaeva, D.N. Fedutin, L.P. Rozenberg, E.M. Sogomonyan, R.M. Lobkovskaya, V.N. Laukhin, A.A. Ignat'ev, A.V. Zvarykina, L.I. Buravov; *JETP Lett.* **42**, 206 (1985).
- (45) H.H. Wang, M.A. Beno, U. Geiser, M.A. Firestone, K.S. Webb, L. Nunez, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, J.M. Williams, L.J. Azevedo, J.F. Kwak, J.E. Schirber; *Inorg. Chem.* **24**, 2465 (1985).
- (46) a) T.J. Emge, H.H. Wang, M.A. Beno, P.C.W. Leung, M.A. Firestone, H.C. Jenkins, J.C. Cook, K.D. Carlson, J.M. Williams; *Inorg. Chem.* **24**, 1736 (1985). b) T.J. Emge, H.H. Wang, P.C.W. Leung, P.R. Rust, J.D. Cook, P.L. Jackson, K.D. Carlson, J.M. Williams, M. - H. Whangbo, E.L. Venturini, J.E. Schirber, L.J. Azevedo, J.R. Ferraro; *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 695 (1986).
- (47) H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro; *Chem. Lett.*, 1293 (1985).
- (48) H. Schwenk, S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, R.L. Greene, *Phys. Rev. B* **34**, 3156 (1986).
- (49) S. Cox, R.M. Boysel, D. Moses, F. Wudl, J. Chen, S. Ochsenein, A.J. Heeger, W.M. Walsh Jr., L.W. Rupp Jr., *Solid State Commun.* **49**, 259 (1984).
- (50) J.L. Ryan; *Inorg. Chem.* **8**, 2058 (1969).
- (51) E.M. Engler, R.L. Greene, P. Haen, Y. Tomkiewicz, K. Mortensen, J. Berendzen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79**, 15 (1982).
- (52) H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi; *Solid State Commun.* **60**, 473 (1986).
- (53) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi; *Chem. Lett.*, 957 (1984).
- (54) M.H. Whangbo, J.M. Williams, P.C.W. Leung, M.A. Beno, T.J. Emge, H.H. Wang; *Inorg. Chem.* **24**, 3500 (1985).
- (55) S.S.P. Parkin; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119**, 357 (1985).
- (56) H.J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweitzer; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **62**, 181 (1980).

- (57) A.J. Berlinsky, J.F. Carolan, L. Weiler; *Solid State Commun.* **15**, 795 (1974).
- (58) a) D.L. Coffen, J.Q. Chambers, D.R. Williams, P.E. Garrett, N.D. Canfield; *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2258 (1971). b) W.F. Cooper, N.C. Kenny, J.W. Edmonds, A. Nagel, F. Wudl, P. Coppens; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 889 (1971). c) F. Wudl; *Acc. Chem. Res.* **17**, 227 (1984).
- (59) K. Andres, H. Schwenk, H. Veith; *Physica B* **143**, 334 (1987).
- (60) M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, N. Kinoshita, K. Kajimura, T. Ishiguro; *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1236 (1985).
- (61) H. Schwenk, C.P. Heidmann, F. Gross, E. Hess, K. Andres, D. Schweitzer, H.J. Keller; *Phys. Rev.* **31**, 3138 (1985).
- (62) M. Tokumoto, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Murata, K. Kajimura, T. Ishiguro; *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 869 (1985).
- (63) K.D. Carlson, G.W. Crabtree, L. Nunez, H.H. Wang, M.A. Beno, U. Geiser, M.A. Firestone, K.S. Webb, J.M. Williams; *Solid State Commun.* **57**, 89 (1986).
- (64) H. Kobayashi; R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **107**, 33 (1984).
- (65) H. Kobayashi; T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi; *Chem. Lett.*, 581 (1983).
- (66) M.A. Beno, M.A. Firestone, P.C.W. Leung, L.M. Sowa, H.H. Wang, J.M. Williams; *Solid State Commun.* **57**, 735 (1986).
- (67) J.A.R.P. Sarwa, G.R. Desiraju; *Acc. Chem. Res.* **19**, 222 (1986).
- (68) M. Bousseau, L. Valade, J.P. Legros, P. Cassoux, M. Garbauskas, L.V. Interrante; *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1908 (1986).
- (69) R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent; *J. Solid State Chem.* **157**, 25 (1985).
- (70) J.M. Vandenberg, B.T. Matthias; *Science* **198**, 194 (1977).
- (71) P. Batail, L. Ouahab; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125**, 205 (1985).
- (72) K. Polborn, H. Fuchs, E. Amberger; *Inorg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht (Januar 1987).
- (73) a) P.A. Vaughan; *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **36**, 461 (1950). b) T. Saito, M. Nishida, T. Yamagata, Y. Yamagata, Y. Yamaguchi; *Inorg. Chem.* **25**, 1111 (1986).
- (74) T. Mori, F. Sakai, G. Saito, H. Inokuchi; *Chem. Lett.*, 1037 (1986).
- (75) L.D. Parker, S.D. Obertelli, R.H. Friend, D.R. Talham, M. Kurmoo, P. Day, J.A. Howard, A. Stringer; *Synth. Met.* **19**, 185 (1987).
- (76) K. Kajita, Y. Nishio, W. Sasaki, R. Koto, H. Kobayashi, A. Kobayashi; *Solid State Commun.*, 811 (1986).
- (77) a) R.D. Shannon, C.T. Prewitt; *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).

- b) R.D. Shannon; *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- (78) U. Geiser, H.H. Wang, K.M. Donega, B.A. Anderson, J.M. Williams, J.F. Kwak; *Inorg. Chem.* **25**, 401 (1986).
- (79) J.M. Williams, M.A. Beno, H.H. Wang, P.E. Reed, L.J. Azevedo, J.E. Schirber; *Inorg. Chem.* **23**, 1790 (1984).
- (80) M.A. Beno, D.D. Cox, J.M. Williams; *Acta Cryst.* **C40**, 1334 (1984).
- (81) R.N. Ljubovskaja, R.P. Ljubovskii, R.P. Shibaeva, M.Z. Aldoshina, L.M. Goldenberg, L.P. Rozenberg, M.L. Khidekel', Yu.F. Shul'pyakov, *JETP Lett.* **42**, 486 (1985).
- (82) D.R. Rosseinsky, P. Kathirgamanathan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **86**, 43 (1982).
- (83) M.M. Lee, J.P. Stokes, F.M. Wiygul, T.J. Kistenmacher, D.O. Cowan, T.O. Poehler, A.N. Bloch, W.W. Fuller, D.U. Gubser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79**, 145 (1982).
- (84) A.I. Popov in V. Gutmann: *Halogen Chemistry*, Vol 1, Acad. Press, London and New York (1967).
- (85) F.M. Wiygul, R.M. Metzger, T.J. Kistenmacher; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **107**, 115 (1984).
- (86) F. Wudl, M.L. Kaplan; *J. Org. Chem.* **39**, 3608 (1974).
- (87) F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1962 (1975).
- (88) S. Hünig, G. Kieslich, H. Quast, D. Scheutzwow; *Liebigs Ann. Chem.*, 310 (1973).
- (89) F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *Chem. Commun.*, 1453 (1970).
- (90) A. Moradpour, V. Peyrussan, J. Johansen, K. Bechgaard; *J. Org. Chem.* **48**, 388 (1983).
- (91) M. Mizuno, A.F. Garito, M.P. Cava; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 18 (1978).
- (92) a) G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 2, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1978). b) Band 2 (1962).
- (93) P. Nannelli, B.P. Block; *Inorg. Chem.* **7**, 2423 (1968).
- (94) J.C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 410 (1962).
- (95) F.A. Cotton, R.M. Wing, R.A. Zimmermann; *Inorg. Chem.* **6**, 11 (1967).
- (96) G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer; *Phosphorous and Sulfur* **7**, 49 (1979).
- (97) F.D. Chattaway, G. Hoyle; *J. Chem. Soc.* **123**, 654 (1923).
- (98) a) P. Braunstein, R.J.H. Clark; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1845 (1973).
b) R.J. Puddephatt: *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- (99) W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldt; *Chem. Ber.* **100**, 2335 (1967).
- (100) G. Krüss, *Liebigs Ann. Chem.* **225**, 1 (1884).
- (101) Youngkyu Do, E.D. Simhon, R.H. Holm; *Inorg. Chem.* **24**, 4635 (1985).

- (102) a) K. Wade, A.J. Banister in J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman - Dickenson: Comprehensive Inorganic Chemistry, Part 1, Pergamon Press Oxford, New York (1973); b) A.G. Lee: The Chemistry of Thallium, Elsevier, Amsterdam (1971).
- (103) F.A. Cotton, B.F.G. Johnson, R.M. Wing; Inorg. Chem. **4**, 502 (1965).
- (104) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber, Teil B3, Verlag Chemie, Weinheim (1973).
- (105) R. Grenz; Dissertation, München (1984).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Familienname	Fuchs
Vorname	<u>Helmut</u> Dieter
Geburtsdatum	29.08.1954
Geburtsort	Bad Reichenhall
Eltern	Franz Xaver Fuchs, Kfz-Meister, verst. 1966 Rosa Maria Fuchs, geb. Hausmanninger, Lehrerin
Familienstand	verheiratet mit Susanna Fuchs, geb. Eckert

Ausbildungsdaten

Schule	1960-1964 Volksschule St. Martin in Landshut 1964-1975 math.-naturwiss. Gymnasium Hans Leinberger in Landshut
Grundwehrdienst	Juli 1975 - Oktober 1976
Studium	1976-1977 Studium der Publizistik (Universität München) 1977-1982 Studium der Chemie (Universität München) Nov. 1982 Diplomprüfung Dez. 1982 - Mai 1983 Diplomarbeit bei Prof. Dr. E. Amberger Juni 1983 - April 1987 Arbeiten an dieser Dissertation

Berufstätigkeit

	Juni 1983 - Oktober 1986 teilzeitbeschäftigte wiss. Hilfskraft
	Nov. 1986 - April 1987 vollbeschäftigte wiss. Hilfskraft am Institut für Anorg. Chemie der LMU München



